

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

академик *А. Н. Несмеянов*, доктор химических наук *П. А. Бобров* (ответственные редакторы), доктор химических наук *Д. Н. Курсанов*, кандидат химических наук *А. Н. Елизарова*, кандидат химических наук *Т. Д. Нагибина*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая книга, составленная Институтом органической химии АН СССР, является первым выпуском намеченной к изданию серии сборников «Синтезы органических соединений».

Выход в свет следующих выпусков будет происходить по мере накопления материала.

Настоящий [выпуск] содержит описания синтезов, разработанных в основном сотрудниками Института органической химии. В последующих выпусках редакция предполагает более широко использовать описания, предложенные работниками и иных научных учреждений.

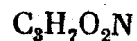
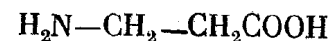
Предлагаемые методики не подвергались специальной проверке, связанной с изданием этого сборника. Однако редакция старалась поместить в нем только многократно применявшиеся и, таким образом, надежно проверенные методики. Поскольку отдельные синтезы тематически не связаны друг с другом и крайне разнообразны, единственным целесообразным порядком расположения материала представляется алфавитный порядок.

Назначение серии сборников, начинаемой этим выпуском, сделать общим достоянием хорошо разработанные методики синтеза отдельных препаратов, представляющие общий интерес и не опубликованные ранее с достаточной степенью полноты.

Академик *А. Н. Несмеянов*

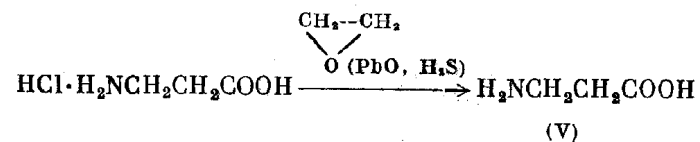
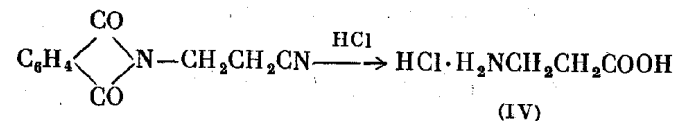
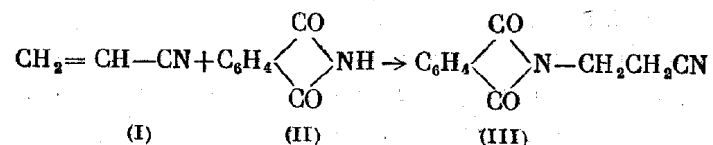
β-АЛАНИН

(β-амилопропионовая кислота)

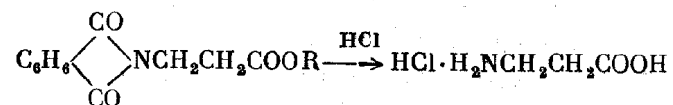
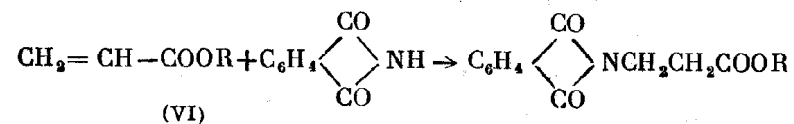


М. в. 89.10

В. М. РОДИОНОВ, Н. Г. ЯРЦЕВА



или



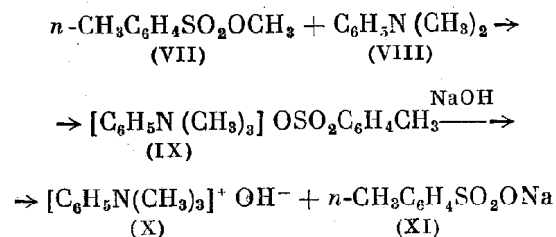
Многочисленные методы получения β-аланина имеют тот общий недостаток, что требуют либо труднодоступных исходных веществ, либо применения высокого давления и особых катализаторов. Мультдер¹ получал β-аланин из трудно доступной иодпропионовой кислоты. По методу Кларк и Бэр² сукцинимид обрабатывается гипохлоритом. Этот метод дает хорошие выходы (до 45%), но для получения сукцинимида требуется

не всегда доступная янтарная кислота. Шадров, Капш и Бекман³ берут как исходное вещество $\beta\beta$ -иминодипропионитрил, который переводят во фталимидопропионитрил. Но последний проще получается методом Галат,⁴ однако для этого требуется катализатор, приготовление которого Галат не дает; к тому же в обоих последних методах свободный β -аланин выделяется из хлоргидрата гидроокисью лития. В других методах^{5, 6, 7} β -аланин получают из производных циануксусной кислоты восстановлением под давлением свыше 100 ат. В методе Бук, Форд и Визе⁸ из акрилнитрила получают трудно разделяемую смесь нитрилов и хлористого аммония; свободный β -аланин из его хлоргидрата рекомендуется выделять особой искусственной смолой «амбертолит».

Предлагаемый метод получения β -аланина⁹ в отличие от вышеописанных исходит из легкодоступных соединений и не требует применения высокого давления.

О П И С А Н И Е С И Н Т Е З А

1. Приготовление катализатора



Равномолекулярные количества метилового эфира паратолуолсульфокислоты (VII) и диметиланилина (VIII) (примечание 1) слегка подогревают в фарфоровой чашечке. Реакция начинается быстро и идет без дальнейшего нагревания. Все затвердевает в сплошную массу. Полученную четвертичную соль (IX) переносят в колбочку, соединенную с обратным холодильником, и растворяют при небольшом нагревании в 20 мл спирта (примечание 2). К раствору прибавляют этилат натрия, приготовленный растворением 1.1 г металлического натрия в 20 мл спирта. Нагревают до кипения и дают охладиться до комнатной температуры. Выпавший пара-

толуолсульфокислый натрий (XI) отсасывают, а фильтрат, содержащий гидроокись триметилфениламмония (X), применяют в качестве катализатора (примечание 3).

2. Получение фталимидопропионитрила

Реакцию получения фталимидопропионитрила (III) проводят в трехгорлой круглодонной колбе на 250 мл, снабженной обратным холодильником, в который вставлена воронка с длинным концом, доходящим почти до дна колбы, механической мешалкой с ртутным затвором и капельной воронкой, конец которой также доходит почти до дна колбы (примечание 4). В колбу помещают 14.7 г (0.1 моля) фталимида и около 0.01 г гидрохинона (примечание 5). Смесь нагревают на водяной бане до 70—80° и из капельной воронки при перемешивании прибавляют около 5 мл катализатора, затем в течение 15—20 мин. через вставленную в холодильник воронку вливают 50 мл акрилнитрила и одновременно из капельной воронки 10—15 мл катализатора (примечание 6). Температуру бани поддерживают в пределах 80—100°. По прибавлении всего акрилнитрила нагревание и перемешивание продолжают еще 20 мин. Горячий раствор фильтруют через бюхнеровскую воронку для отделения от небольшого количества непрореагировавшего фталимида и продуктов полимеризации. Фильтрат, из которого уже при фильтровании начинает выпадать фталимидопропионитрил (III), упаривают в вакууме до образования густой каши кристаллов, которую выкладывают на тарелку из пористой глины и перекристаллизовывают из спирта. Т. пл. 153—154°. Выход 17.6—18.4 г (88—92% от теоретич.).

3. Получение хлоргидрата β -аланина

В круглодонной колбе с обратным холодильником на воронке Бабо в течение 10 час. энергично кипятят фталимидопропионитрил (или эфир фталил- β -аланина) с десятикратным количеством 20%-ной соляной кислоты. По охлаждении раствор отфильтровывают от выпавшей фталевой кислоты и фильтрат упаривают на водяной бане. К остатку несколько

раз добавляют воду и снова упаривают до возможно более полного удаления хлористого водорода. Затем густой сироп оставляют в вакуум-эксикаторе. На следующий день сироп закристаллизовывается. После высушивания в сушильном шкафу при 65° хлоргидрат β-аланина экстрагируют 3—4 раза кипящим 96%-ным спиртом (всего требуется шестикратное количество спирта, считая на вес высушенных кристаллов) и отфильтровывают от хлористого аммония. Фильтрат снова упаривают и остаток вторично извлекают спиртом. После упаривания спиртовый раствор оставляют кристаллизаться в эксикаторе. Кристаллы быстро отсасывают, промывают абсолютным спиртом и высушивают в вакуум-эксикаторе. Т. пл. хлоргидрата β-аланина 116—120°. Выход 79—89% от теоретич. Хлоргидрат β-аланина очень гигроскопичен.

4. Выделение свободного β-аланина

В банке с хорошей корковой пробкой растворяют хлоргидрат β-аланина в равном по весу количестве воды и раствор охлаждают до 0°, затем добавляют пятикратное количество окиси этилена, также охлажденной до 0°. Взбалтывают, не вынимая из охлаждающей смеси, и оставляют при 0—5°. Жидкость темнеет, и выпадают кристаллы. Когда взятая проба перестает давать осадок с раствором азотнокислого серебра, подкисленного азотной кислотой (через 2—4 дня), кристаллы отсасывают и промывают абсолютным спиртом. Из маточника при прибавлении абсолютного спирта можно выделить еще некоторое количество кристаллов β-аланина. Общий выход β-аланина — 72% от теоретич. После перекристаллизации из воды и высушивания в вакууме при 60° т. пл. β-аланина 195—197° (в запаянном капилляре). Реакция на хлор отрицательная.

Выделять свободный β-аланин из хлоргидрата удобно также через свинцовую соль: 10 г хлоргидрата β-аланина, 30 г PbO и 50 мл воды растворяют в чашке, а затем нагревают на сетке до кипения. Кипятят 3 мин., после чего упаривают на водяной бане досуха. Затем остаток сушат в сушильном шкафу 3 часа при 60—80°. Растирают в порошок и извлекают

горячей водой. Фильтруют и фильтрат обрабатывают сероводородом. По удалении PbS фильтрат упаривают в чашке на водяной бане до небольшого объема, фильтруют, упаривают до начала кристаллизации и оставляют в эксикаторе над хлористым кальцием. Кристаллы β-аланина отсасывают и промывают абсолютным спиртом. Перекристаллизовывают из воды. Т. пл. 196—197°. Выход 72% от теоретич.

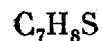
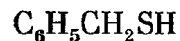
П Р И М Е Ч А Н И Я

1. Вместо диметиланилина можно брать диэтиланилин, а вместо метилового эфира пара-толуолсульфокислоты — ее этиловый эфир; но с метилгидратом диметиланилина выходы были лучше.
2. Указанные количества взяты из расчета на $1/_{20}$ моля.
3. Для приготовления катализатора следует каждый раз брать свежеперегнанный диметиланилин.
4. Работу следует проводить под тягой, так как акрилнитрил ядовит.
5. Гидрохинон препятствует полимеризации акрилнитрила.
6. Вместо акрилнитрила можно брать метиловый или этиловый эфир акриловой кислоты. Реакцию проводят аналогично получению фталидипропионитрила. Метиловый эфир фталил-β-аланина плавится при 73—75°. Выход 91—93% от теоретич. Т. пл. этилового эфира фталил-β-аланина 70—72°. Выход 74% от теоретич.

Л И Т Е Р А Т У Р А

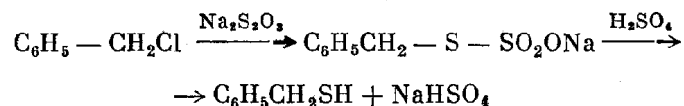
1. E. Mulder. Ber. 9, 1202 (1876).
2. X. Кларк, Л. Бэр. Синтезы органических препаратов, т. 2, стр. 20, М., 1949 (приведен список старых методов).
3. S. Chadroff, K. Karr, C. Beckmann. J. Am. Chem. Soc. 69, 256 (1947).
4. A. Galat. J. Am. Chem. Soc. 67, 1414 (1945).
5. F. Weggand. Ber. 74, 256 (1941).
6. P. Ruggli, A. Businger. Helv. Ch. Acta 25, 35 (1942).
7. Герм. пат. 597305; Ch. A. 1934, 5078.
8. J. Buc, J. Ford, E. Wise. J. Am. Chem. Soc. 67, 92 (1945).
9. В. М. Родионов, Н. Г. Ярцева. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 2, 252.

БЕНЗИЛМЕРКАПТАН



М. в. 124.19

В. М. РОДИОНОВ, Н. Н. СУВОРОВ



Приведенный метод получения бензилмеркаптана разработан нами на основе появившегося в 1929 г. патента,¹ в котором описывалось получение «сырого бензил-меркаптана» (т. е. бензилмеркаптана в смеси с дибензилдисульфидом и дибензилсульфидом) взаимодействием хлористого бензила с тиосульфатом натрия. Из других методов его [получения, пригодных для лабораторной практики, следует отметить действие гидросульфидов щелочных металлов на хлористый бензил.²⁻⁴ Однако этот метод очень длителен и неудобен. Получение бензилмеркаптана из бензилового спирта и тиомочевины через изотиурониевую соль⁵ требует применения значительно более дефицитных исходных веществ и отнимает больше времени, чем предлагаемый нами метод.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В литровую трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и механической мешалкой с ртутным затвором, помещают раствор 65 г (~0.25 моля) тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 65 мл воды, 31.6 г (0.25 моля) хлористого бензила и 40 мл спирта.

Смесь кипятят при механическом перемешивании до исчезновения двух слоев. Затем, продолжая перемешивание и кипячение, через капельную воронку довольно быстро прибавляют 110 мл 50%-ной теплой серной кислоты, следя за тем, чтобы не было потерь через обратный холодильник вследствие слиш-

ком бурного кипения. Реакционная масса вскоре мутнеет, и образовавшийся бензилмеркаптан всплывает на поверхность. Когда вновь произойдет образование двух слоев, капельную воронку быстро заменяют трубкой, доходящей почти до самой поверхности жидкости. Через эту трубку в систему вводят углекислый газ, и реакционная смесь охлаждается в токе последнего.

Слой меркаптана отделяют, а водный слой экстрагируют три раза эфиром. Эфирные вытяжки объединяют с основной массой бензилмеркаптана и сушат безводным сульфатом натрия в герметически закрытой толстостенной посуде. Эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме в токе углекислого газа. Собирают фракцию 64.5—65.5° при 3 мм. Выход бензилмеркаптана 20—20.6 г (65—66% от теоретич.). Остаток в перегонной колбе содержит дибензилдисульфид, который может быть выделен перегонкой и восстановлен до бензилмеркаптана. Однако это выгодно только в тех случаях, когда приходится многократно получать бензилмеркаптан по указанной методике. Дисульфид из разных опытов объединяют и восстанавливают, например, цинковой пылью и соляной кислотой.⁶

Полученный бензилмеркаптан очень чист. Микроопределение серы гидрированием по Гельман⁷ дает 25.32% вместо теоретических 25.81%.

СВОЙСТВА

Бензилмеркаптан представляет собой бесцветную жидкость с очень неприятным запахом. Т. кип. 194—194.5° при 762 мм (кипит с разложением, основная масса переходит при этой температуре); 64.5—65.5° при 3 мм; n_D^{17} 1.5770.

Литературные данные: т. кип. 194—195°; ² 99° при 32 мм; ⁷ n_D^{25} 1.5729; ⁷ d_4^{20} 1.058; ² d_4^{25} 0.8097.⁸

Бензилмеркаптан был идентифицирован окислением его иодом в щелочном растворе до дибензилдисульфида с т. пл. 71—71.5°. Легкой окисляемостью бензилмеркаптана кислородом воздуха объясняется необходимость охлаждения реакционной массы и перегонки бензилмеркаптана в токе углекислого газа, сушки в герметически закрытой посуде и хранения

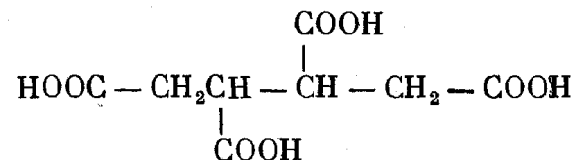
в запаянных ампулах. Ведение всех операций в атмосфере углекислого газа излишне, так как пары воды и спирта, а также выделяющийся в качестве побочного продукта при разложении реакционной смеси серной кислоты сернистый ангидрид достаточно предохраняют бензилмеркаптан от окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Hess, J. Leaper. Am. пат. 1729615; Ch. A. **23**, 5474 (1929).
2. C. Märcker. Lieb. Ann. **136**, 75 (1865).
3. H. Scheibler, J. Voss. Ber. **53**, 382 (1920).
4. W. Hoffman, E. Reid. J. Am. Chem. Soc. **45**, 1833 (1923).
5. R. Frank, P. Smith. J. Am. Chem. Soc. **68**, 2103 (1946).
6. O. Hinsberg. Ber. **41**, 632 (1908).
7. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман. Новые методы элементарного микроанализа, стр. 88. Госхимиздат, М.—Л., 1949.
8. M. Farlow, F. Signaigo. Am. пат. 2402613; Ch. A. **40**, 5759 (1946).

3

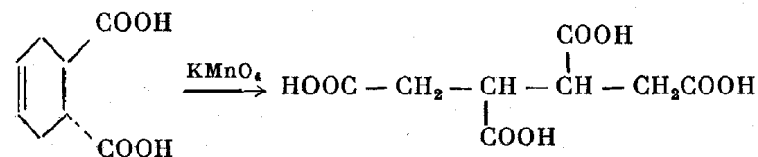
БУТАН-1, 2, 3, 4-ТЕТРАКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА



$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8$

М. в. 234.16

А. И. КОРОЛЕВ, В. И. МУР



Бутан-1, 2, 3, 4-тетракарбонová кислота и ее диангидрид были получены конденсацией натриймалонового эфира с эфиром аконитовой кислоты¹. Авторами предлагается новый метод получения этого продукта.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

1 г транс- Δ^4 -тетрагидрофталевой кислоты (см. синтез № 46) растворяют в 100 мл воды, содержащей 2.2 г углекислого натрия. К полученному раствору прибавляют около 63 мл 4%-ного раствора перманганата калия и оставляют на 24 часа при комнатной температуре. Затем раствор фильтруют, осадок промывают горячей водой, присоединяют промывную воду к основному фильтрату и разлагают не вошедший в реакцию перманганат спиртом, нагревая раствор на водяной бане, после чего вторично фильтруют. Полученный фильтрат упаривают на водяной бане досуха, солевой остаток подкисляют серной кислотой 1:1, прикапывая последнюю до кислой реакции на конго, и оставляют на 24 часа в вакуум-эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Почти сухую массу отжимают на тигле Шотта или глиняной тарелке и дважды экстрагируют 3 мл горячего уксусного ангидрида при крат-

ковременном нагревании. * Выделившиеся после охлаждения кристаллы диангидрида бутан-1,2,3,4-тетракарбоновой кислоты нагревают с 2 мл воды в течение 5 мин. на кипящей водяной бане (см, примечание). После охлаждения раствора отжимают выделившиеся кристаллы и сушат в вакуум-эксикаторе. Выход 0.3 г (23% от теоретич.).

СВОЙСТВА

Бутан-1, 2, 3, 4-тетракарбоновая кислота имеет вид белых пластинок, т. пл. 235° (с разложением); хорошо растворима в воде и спирте, плохо в эфире, хлороформе и бензоле.

ПРИМЕЧАНИЕ

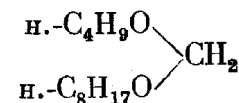
Для получения чистого диангидрида бутан-1,2,3,4-тетракарбоновой кислоты выделившиеся кристаллы перекристаллизовывают из небольшого количества уксусного ангидрида. Выход 0.35 г; т. пл. 168—169°; белые пластинки.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Auwers, A. Jacob. Ber. 27, 1114 (1894).

4

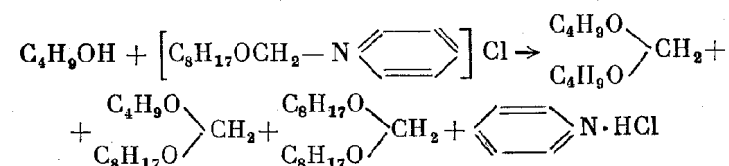
БУТИЛОКТИЛФОРМАЛЬ



$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2$

М. в. 216.22

Д. Н. КУРСАНОВ, В. Н. СЕТКИНА,
В. М. РОДИОНОВ



Диалкилформали могут быть получены взаимодействием хлористого метилена с алкоголями спиртов¹, из амилового спирта, полиоксиметилена и безводного FeCl_3 или действием полиоксиметилена на кипящий эфирный раствор алкилмагни-бромидов в присутствии соответствующих спиртов.^{2,3}

Диалкилформали получают также при взаимодействии параформальдегида с избытком спиртов в присутствии *n*-толуолсульфокислоты.⁴ Предлагаемый метод отличается от описанных более высоким выходом.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Смесь 25.7 г (0.1 моля) хлористого октил оксиметилпиридиния и 7.4 г (0.1 моля) бутилового спирта нагревают 5 час. при 120—130°. Реакционную смесь экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат хлористым кальцием и перегоняют, собирая фракцию 180—270°.

При повторной разгонке выделяют следующие продукты реакции:*

- 1) дибутилформаль, т. кип. 181° 5.3 г (27%);
- 2) бутилоктилформаль, т. кип. 119—120° (3 мм) 9.6 г (49%);
- 3) диоктилформаль, т. кип. 176° (5 мм) 4.6 г (24%).

* В скобках указан выход данного формаль в % от общего веса формалей.

СВОЙСТВА

Бутилоктилформаль — бесцветная жидкость с острым запахом. Т. кип. 119—120° при 3 мм, d_4^{20} 0.8431, n_D^{20} 1.4240.

* * *

Нагреванием смеси равномолекулярных количеств разнообразных спиртов и четвертичных аммониевых солей, содержащих алкоксиметильную группу, можно получить различные симметричные и несимметричные формали, как, например:

Дибутылформаль⁶ $C_4H_9OCH_2OC_4H_9$, т. кип. 181°, d_4^{20} 0.8372, n_D^{20} 1.4060, выход 85% от теоретич. Реакцию проводят при 140—150° в течение 3 час.

Диамилформаль^{3,4} $C_5H_{11}OCH_2OC_5H_{11}$, т. кип. 99° при 4—5 мм, d_4^{20} 0.8411, n_D^{20} 1.4172, выход 83% от теоретич. Реакцию проводят при 140—150° в течение 3 час.

Диизоамилформаль^{1, 5, 6} $(CH_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-O)_2CH_2$, т. кип. 205° при 738 мм, d_4^{20} 0.8336, n_D^{20} 1.4133, выход 89% от теоретич. Реакцию проводят при 140—150° в течение 3 час.

Диоктилформаль¹ $C_8H_{17}OCH_2OC_8H_{17}$, т. кип. 176° при 5 мм, d_4^{20} 0.8441, n_D^{20} 1.4340, выход 82% от теоретич. Реакцию проводят при 160° в течение 4 час.

Бутилдецилформаль $C_4H_9OCH_2OC_{10}H_{21}$, т. кип. 167—168° при 20 мм, d_4^{20} 0.8426, n_D^{20} 1.4307, выход 54% от теоретич.

Дидецилформаль $C_{10}H_{21}OCH_2OC_{10}H_{21}$, т. кип. 237° при 24 мм, d_4^{20} 0.8436, n_D^{20} 1.4412, выход 90% от теоретич. Реакцию проводят при 160° в течение 4 час.

Динонилформаль $C_9H_{19}OCH_2OC_9H_{19}$, т. кип. 189—190° при 4 мм, d_4^{20} 0.8438, n_D^{20} 1.4372, выход 91% от теоретич. Реакцию проводят при 160° в течение 4 час.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Arnold. Lieb. Ann. **240**, 200 (1887).
2. M. Dupont. C. r. **148**, 1523 (1909).
3. A. Bourgon. Belg. Bl. Soc. chim. **33**, 75; Zbl. **1924**, II, 1333.
4. M. Ghysel. Belg. Bl. Soc. chim. **33**, 72; Zbl. **1924**, I, 2241.
5. M. Trillat, R. Camber. C. r. **118**, 1279 (1894); Bl. Soc. chim. [3], **11**, 756 (1894).
6. M. Favre. C. r. **119**, 285 (1894); Bl. Soc. chim. [3], **11**, 880 (1894).

5

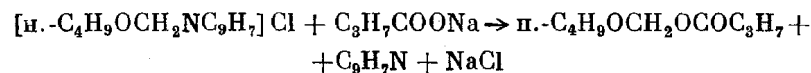
БУТИЛОКСИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ



$C_9H_{18}O_2$

М. в. 174.13

В. Н. СЕТКИНА, Д. Н. КУРСАНОВ



Алкоксиметилловые эфиры карбоновых кислот могут быть получены при взаимодействии равномолекулярных количеств хлорметилловых эфиров и солей карбоновых кислот.^{1,2}

Однако взаимодействие четвертичных аммониевых солей, содержащих алкоксиметильные группы у аммониевого азота, с солями карбоновых кислот протекает более гладко.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Смесь 23.0 г (0.1 моля) хлористого бутилоксиметилхиолина ($n\text{-}C_4H_9OCH_2NC_3H_7$)Cl и 11.0 г (0.1 моля) безводного маслянокислого натрия помещают в колбу Клайзена на 100 мл, присоединяют холодильник, включают вакуум-насос и нагревают на масляной бане до 140—150°.

По мере нагревания из колбы отгоняют вещества, кипящие в интервале 80—90° при 8—10 мм. Через 2 часа реакция заканчивается. Собравшуюся в приемнике жидкость фракционируют и выделяют бутилоксиметилловый эфир масляной кислоты, кипящий при 81° (8 мм). Выход — 12.1 г, что составляет 75% от теоретич.

СВОЙСТВА

Бутилоксиметилловый эфир масляной кислоты — бесцветная жидкость, с резким запахом, постепенно разлагающаяся на воздухе с отщеплением формальдегида. Т. кип. 81° при 8 мм, d_4^{20} 0.9299, n_D^{20} 1.4147.

Аналогичным методом могут быть получены разнообразные алкоксиметилловые эфиры карбоновых кислот, например:

Бутилоксиметилацетат² $C_4H_9OSCH_2OSCOCH_3$, т. кип. 167—168° при 744 мм, d_4^{20} 0.9328, n_D^{20} 1.4040, выход 72% от теоретич. Реакцию проводят при 160—170° в течение 3 час.

Бутилоксиметилкапронат $C_4H_9OSCH_2OSC_5H_{11}$, т. кип. 132.5° при 24 мм, d_4^{20} 0.9121, n_D^{20} 1.4210, выход 70% от теоретич.

Бутилоксиметилловый эфир фенилуксусной кислоты $C_4H_9OSCH_2OSCOCH_2C_6H_5$, т. кип. 167.5—168.5° при 36—37 мм, d_4^{20} 1.0509, n_D^{20} 1.4981, выход 57% от теоретич. Реакцию проводят при 130—140° в течение 3 час.

Бутилоксиметилбензоат $C_4H_9OSCH_2OSCO_2C_6H_5$, т. кип. 158° при 21 мм, d_4^{20} 1.0440, n_D^{20} 1.4930, выход 40% от теоретич. Реакцию проводят при 180—200° в течение 3 час.

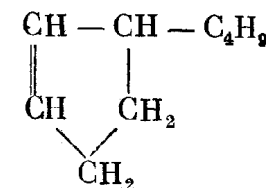
Децилоксиметилацетат $C_{10}H_{21}OSCH_2OSCOCH_3$, т. кип. 168° при 30 мм, d_4^{20} 0.9072, n_D^{20} 1.4301, выход 60% от теоретич.

Децилоксиметилкапронат $C_{10}H_{21}OSCH_2OSC_5H_{11}$, т. кип. 213—214° при 32 мм, $d_4^{20.7}$ 0.8908, $n_D^{20.7}$ 1.4365, выход 75% от теоретич. Реакцию проводят при 160—170° в течение 3 час. Для получения последних пяти веществ берут соли пиридиния.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Farren, H. Fife, F. Clark, C. Garland. J. Am. Chem. Soc. 47, 2419 (1925).
2. F. Walker. Plastic Products 9, 187 (1933).

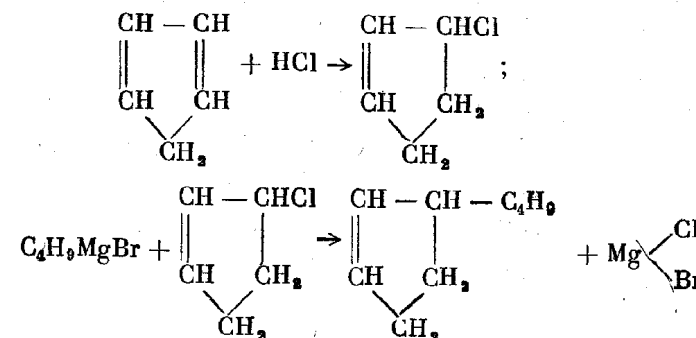
3-БУТИЛЦИКЛОПЕНТЕН-1



C_9H_{16}

М. в. 124.22

А. Ф. ПЛАТЭ



Единственным препаративным методом получения Δ^2 -замещенных циклопентенов является метод, основанный на взаимодействии 3-хлорциклопентена-1 с соответственным алкилмагниибромидом.¹ Принципиально этот метод не отличается от методов синтеза алкенов-1, исходящих из хлористого или бромистого аллила и алкилмагниигалогенидов.² В качестве исходного алкилбромида для синтеза были применены бромистые этил, изоамил и додецил,¹ н.-амил и н.-гексил,³ н.-бутил и н.-октил.⁴ Использованы были также и другие галоидалкилы.^{5, 6}

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

1. Получение 3-хлорциклопентена-1

В колбу Фаворского* на 150 мл помещают 97 г (100 мл) технического дициклопентадиена, который деполимеризируют

* Круглодонная колба, к которой припаяны елочный дефлегматор и короткий боковой отвод для наполнения колбы.

медленным нагреванием на сетке, не давая подниматься температуре в парах выше 43° (температура жидкости 160° в начале деполимеризации и 180° в конце ее). Приемник тщательно охлаждают льдом и солью. Ввиду большой летучести циклопентадиена необходимо принимать особые меры предосторожности — заливать пробки целлулоидным лаком, хорошо охлаждать приемник, летом в холодильник пускать воду, предварительно пропущенную через медный змеевик, охлаждаемый льдом. Полученный циклопентадиен быстро сушат над несколькими кусочками хлористого кальция и немедленно перегоняют с дефлегматором, собирая циклопентадиен в пределах $40\text{—}41.5^{\circ}$ в заранее взвешенную колбу Вюрца на 250 мл. Переливать циклопентадиен можно только в тщательно охлажденном состоянии во избежание потерь.

После определения количества чистого циклопентадиена (посредством взвешивания) через него пропускают в течение 1.5—2 час. ток сухого хлористого водорода, причем колбу с циклопентадиеном охлаждают смесью льда и соли так, чтобы температура внутри колбы не поднималась выше $-20\text{—}-15^{\circ}$. Отводную трубку колбы Вюрца с циклопентадиеном присоединяют к змеевиковой ловушке, погруженной в сосуд Дьюара с раствором твердой углекислоты в ацетоне или спирте для улавливания продуктов, увлекаемых избытком хлористого водорода. Через 2 часа колбу отсоединяют, приливают к ней содержимое ловушки и оставляют стоять при той же температуре. Затем 3-хлорциклопентен-1 быстро перегоняют в вакууме при низкой температуре. Продукт собирают при $26\text{—}30^{\circ}$ при 30 мм и немедленно пускают в реакцию. Если сосуд, содержащий 3-хлорциклопентен-1, погрузить в сосуд Дьюара с раствором твердой углекислоты в ацетоне, то 3-хлорциклопентен-1 можно сохранить в течение нескольких дней, но при комнатной температуре разложение наступает уже через несколько часов: масса при этом чернеет и осмоляется; выделяется хлористый водород.

2. Получение гриньярова реактива

После того как начато пропускание хлористого водорода через циклопентадиен, приступают к получению гриньярова

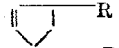
реактива. Для этого в однолитровую трехгорлую колбу, снабженную большой капельной воронкой, механической мешалкой с ртутным затвором и эффективным обратным холодильником, а также термометром с шариком, погруженным почти до дна колбы и пропущенным через отдельное отверстие в средней пробке, помещают 24 г (1 г-атом) магниевых стружек и 100 мл абсолютного эфира. В капельную воронку наливают часть раствора 137 г (1 моль) бромистого н.-бутила в 170 мл абсолютного эфира. Из воронки приливают в колбу 10—15 мл раствора бромиды, после чего обычно уже через несколько минут начинается реакция, заметная по помутнению раствора. Если же реакция не начинается самопроизвольно, то в реакционную колбу приливают небольшое количество гриньярова реактива, предварительно полученного в пробирке из иодистого метила и магния, или прибавляют небольшой кристаллик иода. Как только эфир начнет энергично капать из обратного холодильника, через холодильник приливают сразу еще 200 мл эфира, колбу окружают водой со льдом и прибавление раствора бромистого н.-бутила продолжают таким образом, чтобы стекание эфира из холодильника было умеренным (так, чтобы можно было считать падающие из холодильника капли). После прибавления всего раствора, на что требуется 20—30 мин., баню со льдом удаляют и перемешивание продолжают еще 15 мин. (в случае более высокомолекулярных галоидалкилов массу следует кипятить на водяной бане около 30 мин.). Обычно в колбе остается незначительное количество непрореагировавшего магния.

3. Получение 3-бутилциклопентена-1

Колбу с гриньяровым реактивом охлаждают снаружи льдом и из капельной воронки при работающей мешалке приливают раствор эквимолекулярного (102 г) или несколько меньшего количества 3-хлорциклопентена-1 в 100 мл абсолютного эфира. Прибавлять хлорид следует медленно, в течение 4—5 час., причем все это время температуру поддерживают около 0° . По окончании приливания 3-хлорциклопентена-1 реакционную колбу оставляют на ночь в бане со льдом. На следующий день колбу помещают в баню со льдом и медленно приливают

100 мл воды. Эфирный слой отделяют в делительной воронке промывают 10%-ным раствором соды и сушат прокаленным поташом. После отгонки эфира собирают фракцию 145—155°, которую кипятят с обратным холодильником с металлическим натрием 3 часа и вновь перегоняют. После трехкратной разгонки с дефлегматором получают 3-бутилциклопентен-1 с т. кип. 150.5—151.7° при 749 мм.

По этому методу без каких-либо существенных изменений были получены и другие Δ²-замещенные алкилциклопентены, физические свойства и выходы которых приведены в следующей таблице:

 где R один из нижеуказанных радикалов	Т. кип. в °C	Давление в мм рт. ст.	d_4^t	t в °C	n_D^{20}	Выход в % от теоретич.	Литература
Метил	64.9	760	0.7622	20	1.4207	23.7	6
Этил	98.1	760	0.7830	20	1.4321	48.3	1,6
Пропил	125.9	760	0.7910	20	1.4359	47.5	6
Изопропил	121.2	760	0.7941	20	1.4380	20	6
Бутил	151.6	760	0.7965	20	1.4408	33	4,6
Вторичнобутил	149.7	760	0.8092	20	1.4464	23.7	6
Изобутил	143.6	760	0.7936	20	1.4393	39	6
Третичнобутил	139.1	760	0.8066	20	1.4430	2	6
Амил	173.5—175.2	747	0.8022	20	1.4455	43	3
Изоамил	86—87	59	0.7969	22		60	1
Гексил	196.8—198.8	761	0.8067	20	1.4480	38	3
Гептил	102	15	0.8072	23			5
Октил	80.3—80.8	4	0.8148	20	1.4522	35.5	4
Додецил	172	15	0.8262	18	1.4567	50	1

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Braun, E. Kamp, J. Корр. Ber. 70, 1750 (1937).
2. M. Tiffeneau. Bull. Soc. chim. [3], 29, 1157 (1903); С. г. 139, 481 (1904).
3. А. Ф. Платэ. ДАН СССР 24, 256 (1939).
4. А. Ф. Платэ, Ю. Н. Шейнкер. Уч. зап. МГУ 71, 15 (1941).
5. J. Braun, J. Reitz-Korr. Ber. 74, 1105 (1941); Ch. A. 36, 4808 (1942).
6. G. Crane, C. E. Boord, A. L. Henne. J. Am. Chem. Soc. 67, 1237 (1945).

7

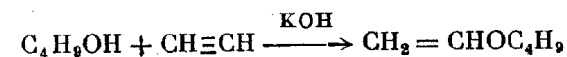
Н.-БУТИЛВИНИЛОВЫЙ ЭФИР

(н.-бутоксипетилен)

$C_6H_{12}O$

М. в. 100.16

А. Е. ФАВОРСКИЙ, М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ



Винил-н.-бутиловый эфир получался следующими способами, описанными только в патентной литературе:

1) отщеплением бутилового спирта от дибутилацетата пропусканием его паров над катализаторами при повышенной температуре;¹

2) взаимодействием хлористого (или бромистого) винила с алкоголем бутилового спирта в среде растворителя;²

3) взаимодействием β-галогидбутилэтилового эфира со щелочью;³

4) присоединением ацетилена к бутиловому спирту в присутствии щелочного катализатора в атмосфере азота или углекислого газа под давлением;⁴

5) пропусканием ацетилена в раствор щелочи в бутиловом спирте,⁵ а также смеси ацетилена и паров спирта над щелочными катализаторами.⁶

Первый и третий способы отличаются малой доступностью исходных продуктов и низкими выходами винилового эфира. В четвертом способе используется открытая в 1888 г. Фаворским реакция конденсации ацетиленовых углеводородов со спиртами в присутствии щелочных катализаторов,⁷ однако, в отличие от описываемого ниже метода винилирования спиртов, рекомендуется разбавление ацетилена инертными газами, что приводит к необходимости повышать температуру реакции и давление, при котором она протекает.

Описанный ниже способ синтеза винил-н.-бутилового эфира основан на присоединении бутилового спирта к ацетилену

в присутствии едкого кали под давлением и при повышенной температуре без разбавления ацетилена инертным газом (реакция винилирования).⁸

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

500 г очищенного бутилового спирта (т. кип. 117—118°) и 50 г порошка едкого кали загружают в стальной вращающийся горизонтальный автоклав Бергюса объемом 3 л. Во избежание взрывов при работе с ацетиленом автоклав и манометр не должны иметь медных или латунных частей. Воздух из автоклава вытесняется через вентиль однократной промывкой ацетиленом из баллона, после чего в автоклаве создается максимально возможное давление ацетилена (примечание 1). Автоклав приводится во вращение при одновременном включении обогрева. Обогрев выключается по достижении температуры 140—150° (через 40—50 мин.). После остывания автоклава до комнатной температуры (примечание 2) остаточное давление ацетилена в автоклаве не превышает 1—2 ат. Остаточное давление спускается во избежание накопления примесей, содержащихся в техническом ацетилене. Операция заполнения ацетиленом автоклава и нагрев повторяются до прекращения поглощения ацетилена. Не следует, однако, добиваться полного равенства заданного и конечного давления, так как в условиях реакции ацетилен частично расходуется на полимеризацию и осмоление. При давлении ацетилена в баллоне 12—14 ат требуется введение ацетилена 10—11 раз, а максимальное давление в нагретом автоклаве достигает 20—25 ат.

Контроль за ходом реакции ведется также по учету поглощенного ацетилена, весовое количество которого x может быть приближенно вычислено в граммах согласно равенству

$$x = 1.09 \cdot a \cdot b,$$

где 1.09 — вес 1 л ацетилена в г (при 20° и 760 мм давления);

a — объем свободного пространства автоклава в л;

b — число поглощенных атмосфер (по манометру).

При исчерпывающем винилировании спирта ацетилен поглощается в количестве, несколько большем теоретического, что

связано с растворением ацетилена в виниловом эфире, а также с наличием незначительных побочных реакций.

По окончании реакции продукт из автоклава переносят в колбу или стакан.

Виниловый эфир представляет практически единственный продукт реакции. Он отгоняется от смолистого щелочного остатка из колбы Фаворского. Смолистый остаток на дне колбы растворяют в небольшом количестве воды и объединяют с промывными водами от промывки автоклава после его разгрузки. Всплывающий слой эфира отделяют и объединяют после однократной разгонки с остальной массой эфира. Получают 525 г (78% от теоретич.) н.-бутилвинилового эфира с т. кип. 90—93°.

Так как виниловые эфиры дают азеотропные смеси со спиртами,⁹ то для очистки винилбутилового эфира от возможной примеси бутанола его промывают 5—6 раз водой в делительной воронке, сушат поташом, перегоняют, сушат над металлическим натрием и вновь перегоняют (примечание 3). Чистый винил-н.-бутиловый эфир не вызывает на холоду помутнения блестящей поверхности металлического натрия даже при длительном хранении над ним.

СВОЙСТВА

Винил-н.-бутиловый эфир — легкоподвижная, прозрачная, бесцветная жидкость с своеобразным резким эфирным запахом. Почти не растворим в воде (менее 0.01%¹¹). С бутиловым спиртом образует азеотропную смесь, кипящую при 93.3° и имеющую 7.8% спирта.⁹ Легко гидролизует 1—2%-ными водными растворами кислот с образованием ацетальдегида и бутанола.^{8, 11, 12} В присутствии хлорного железа дает вязкий желтый полимер,¹³ не растворимый в воде и этиловом спирте, растворимый в серном эфире. Легко присоединяет спирты и кислоты в присутствии кислых катализаторов¹⁴ или при нагревании с образованием смешанных ацеталей или алкилациалей. При охлаждении количественно присоединяет хлористый или бромистый водород с образованием α -хлор- или бромэтилбутиловых эфиров,¹⁵ при действии хлора на холоду

дает с хорошим выходом α , β -дихлорэтилбутиловый эфир.¹⁶ Т. кип. винил-н.-бутилового эфира 93.7—93.8° (исправл.). d_4^{18} 0.7792; n_D^{18} 1.4026.^{9, 17} Температура замерзания винилбутилового эфира 92°.¹³

* * *

Описанным выше способом без существенных изменений могут быть синтезированы с хорошим выходом следующие простые виниловые эфиры первичных спиртов:

1. Винилэтиловый эфир (этоксипропилен) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5$. Температура реакции 150—160°, выход продукта с т. кип. 34—36° составляет 80—90% от теоретич.¹³

Очистка от примеси этилового спирта достигается трехкратной промывкой водой, сушкой поташом и металлическим натрием. Литературные данные: ^{9, 17} т. кип. 36.0—36.1° (исправл.), d_4^{18} 0.7531, n_D^{18} 1.3799.

Литературу о способах получения см. 1—4, 6, 19

2. Винил-н.-пропиловый эфир (пропоксиэтилен) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OC}_3\text{H}_7$. Температура реакции 150—160°, т. кип. эфира 63—65°, выход 90—95% от теоретич.⁸

Очистка от примеси спирта проводится трехкратным промыванием водой, сушкой поташом и металлическим натрием. Т. кип. 65.0—65.1°; d_4^{18} 0.7678, n_D^{18} 1.3922.¹⁷ Литературу о способах получения см. ²⁰

3. Винилизобутиловый эфир (1-винилокси-2-метилпропан) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Температура реакции 130—140°, т. кип. эфира 79—84°, выход 80—85% от теоретич.

Т. кип. 83.0—83.1°, d_4^{18} 0.7682, n_D^{18} 1.3990.^{9, 17} Дает азеотропную смесь с изобутиловым спиртом с т. кип. 82.7—82.8°, содержащую 6.1 вес. % спирта.⁹

4. Винилизоамиловый эфир (1-винилокси-3-метилбутан) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Температура реакции 140—150°, т. кип. эфира 110—120°, выход 75—85% от теоретич.

Для очистки эфира от спирта его промывают 8—10 раз водой и сушат поташом и металлическим натрием. Т. кип. винилизоамилового эфира 112.5—112.8°, d_4^{18} 0.7824, n_D^{18} 1.4098.^{9, 17}

Эфир дает с изоамиловым алкоголем азеотропную смесь с т. кип. 111.9—112.2°, содержащую 12.5 вес. % алкоголя.⁹

5. Винилметилвый эфир (метоксиэтилен) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCH}_3$. Температура реакции 145—150°. [Максимальное давление в нагретом автоклаве 60 ат. Т. кип. 2.0—6.0°, выход 90—95% от теоретич.

При разгрузке автоклава [винилметилвый эфир улавливают в систему змеевиковых приемников, охлажденных снегом с солью. Очистка проводится трехкратным промыванием охлажденным 10%-ным водным раствором КОН и сушкой над поташом и металлическим натрием.

Перегонка винилметилового эфира в отличие от других виниловых эфиров производится над металлическим натрием. Для разгонки [применяется лабораторная колонка с охлажденной головкой. Т. кип. 5.5°, d_4^0 0.7725, n_D^0 1.3730.²¹

Литературные данные: т. кип. 12—14°;³ т. кип. 12°, d_4^0 0.7738;²² т. кип. 9—10°;⁸ т. кип. 9°;^{4, 23} т. кип. 8.0—8.3°;¹⁷ т. кип. 5.5°, d_4^0 0.7511, т. замерзания —122°.¹⁸

Литературу о способах получения см. 2, 23, 24

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Давление в ацетиленовых баллонах обычно составляет 16—18 ат; работать с баллонами, имеющими более низкое, чем 8—9 ат, давление, нецелесообразно, так как время [проведения реакции в этом случае сильно удлиняется.

2. Можно применять охлаждение струей воздуха из компрессора.

3. Не следует применять для сушки виниловых эфиров хлористый кальций или другие кислые реагенты (как это, например, [ошибочно рекомендуют Ванг и Винклер¹⁰), так как они могут вызывать каталитические превращения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герм. пат. 525836; фр. пат. 703509; Zbl. 1931, II, 1191; герм. пат. 560354; P. Friedlaender 19, 193—198 (1934).
2. Фр. пат. 684722; Zbl. 1930, II, 2841; англ. пат. 332605; Zbl. 1930, II, 2572; герм. пат. 550403; P. Friedlaender 18, 143 (1933); герм. пат. 550495; P. Friedlaender 18, 143 (1933).]
3. W. Chalmers. Can. J. Res. 7, 464 (1932).
4. Ам. пат. 1959927; Zbl. 1934, II, 4467; англ. пат. 369297; Zbl. 1932, II, 923; герм. пат. 640510; P. Friedlaender 25, 87 (1940).

5. Англ. пат. 430764; Zbl. 1935, II, 3977.
6. Шведск. пат. 82550; Zbl. 1936, II, 3846.
7. А. Е. Фаворский, ЖРХО 20, 518—23 (1888).
8. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ 13, 1 (1943); авт. свид. 59308 (1941).
9. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева. ЖОХ 17, 1129 (1947).
10. S. Wang, C. Winkler. Can. J. Res. 21, 97 (1943).
11. Е. Прилежаева, Э. Шапиро, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ 18, 1664 (1948).
12. А. В. Егорова, В. И. Грибкова. Сборник юбилейных работ, стр. 69, ГИПХ, 1944.
13. М. Ф. Шостаковский, И. Ф. Богданов. ЖОХ 12, 249 (1942).
14. М. Ф. Шостаковский, И. А. Герштейн. ЖОХ 16, 937 (1946); 18, 1989 (1948).
15. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова. ЖОХ 17, 564 (1947).
16. М. Ф. Шостаковский, Ю. Б. Каган, Ф. П. Сидельковская. ЖОХ 17, 957 (1947).
17. М. И. Батуев, Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский. Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 123 (1947).
18. E. Schildknecht, A. Joss; G. McKinley. Ind. Eng. Chem. 39, 186 (1947).
19. J. Wislicenus. Lieb. Ann. 192, 106 (1878); P. Freundler. Ledru. C. r. 140, 794 (1905); L. Claisen. Ber. 31, 1021 (1898); F. Sigmund, R. Uchan. Monatsh. 51, 234—52 (1929); M. Henry. Bull. Soc. chim. [2], 44, 458 (1885); V. Goldman. Brit. Med. J. 1265 (1937); Zbl. 1938, I, 1823.
20. Герм. пат. 338281.
21. М. Ф. Шостаковский, П. В. Тюцаев. Рефераты работ АН СССР за 1949 г.
22. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. ЖОХ 17, 122 (1947).
23. Франц. пат. 724955; Ch. A. 26, 4875 (1932).
24. Франц. пат. 666042; Zbl. 1930, I, 1367; M. Savanne, C. r. 190, 881 (1930); Zbl. 1930, II, 2572.

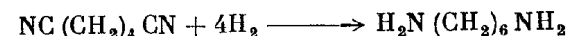
8

ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИН



М. в. 116.21

С. Р. РАФИКОВ



Гексаметилендиамин впервые получил Солонина¹ по реакции Гофмана из диамида пробковой кислоты. Курциус² предложил метод его получения, исходя из эфиров пробковой кислоты через стадии: гидразид, азид, уретан. Оба указанных способа дают весьма низкие выходы (10—20%). Кроме того, в патентной литературе³ имеются указания о получении его восстановлением динитрила адипиновой кислоты в присутствии никелевых и кобальтовых катализаторов. Преображенский, Полякова и Рафиков⁴ предложили метод каталитического гидрирования при комнатной температуре в присутствии палладия, активированного окисью платины. Последний метод позволяет получить диамин с выходом 90% от теоретич., но требует дорогих катализаторов.

Предлагаемый ниже способ восстановления является весьма простым и позволяет получить гексаметилендиамин с выходом до 52% от теоретич.⁵ (см. примечание).

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

10.8 г (0.1 моля) динитрила адипиновой кислоты растворяют в 200 мл абсолютного метилового спирта и приливают через капельную воронку к 35 г (1.5 г-атома) металлического натрия, помещенного в круглодонную колбу на 500 мл. Колба соединена с мощным обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой. Капельная воронка также закрывается пробкой с хлоркальциевой трубкой.

Скорость приливания раствора динитрила регулируют таким образом, чтобы металлический натрий все время находился в расплавленном состоянии и слой пены над раствором достигал приблизительно 2 см. После приливания всего раствора с той же скоростью добавляют 150 мл абсолютного метилового спирта. Если после этого над реакционной смесью остаются непрореагировавшие кусочки металлического натрия, то колбу подогревают на масляной бане до их полного растворения. Обычно реакция продолжается около 1 часа. Далее к реакционной смеси добавляют 30 г твердой щелочи и отгоняют гексаметилендиамин с перегретым до 120° водяным паром, причем конец алонжа опускают в 10—15%-ный раствор соляной кислоты. Окончание отгонки диамина контролируют титрованием проб дестиллата 0.1 *N* соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого. Обычно требуется отогнать около 1 л водного раствора диамина. Полученный водный раствор дихлоргидрата упаривают досуха на водяной бане и перекристаллизовывают из абсолютного спирта. Дихлоргидрат кристаллизуется в виде бесцветных иголок с т. пл. 247—248°. Выход около 13 г, т. е. около 70% от теоретич., считая на взятый динитрил.

Полученный дихлоргидрат может быть разложен двумя способами:

1. 13 г сухого дихлоргидрата быстро смешивают с 15 г порошкообразного едкого кали (100%-ный избыток от теоретич.) и смесь быстро насыпают в колбу Вюрца на 50 мл с низко припаянной отводной трубкой. Колбу нагревают на масляной бане до 190°, отбирают водную фракцию (около 14 г); при 190—203° перегоняется диамин. Из водной фракции диамин выделяют прибавлением 10 г твердого едкого кали и экстракцией эфиром в три приема (по 10 мл эфира при каждой экстракции). Эфир отгоняют, и остаток перегоняют вместе с кристаллической фракцией. Гексаметилендиамин кипит при 202—203°. Выход 6 г—52% от теоретич., считая на взятый динитрил, или 75% на взятый дихлоргидрат диамина.

2. 13 г дихлоргидрата помещают в колбу Вюрца на 100 мл с низко припаянной отводной трубкой и добавляют через

капельную воронку 30 г 50%-ного раствора едкого кали. Смесь сильно разогревается. При нагревании колбы на масляной бане отгоняют водную фракцию до 150°. Далее колбу охлаждают, добавляют через капельную воронку 20 мл воды и снова нагревают до прекращения отгонки водной фракции. В собранный водный дестиллат (около 55 г) добавляют 40 г твердого едкого кали, диамин экстрагируют эфиром, отгоняют эфир и перегоняют диамин. При перегонке диамина следует соблюдать осторожность, так как он ядовит, а также разъедает кожу. Диамин жадно поглощает углекислоту и воду, поэтому при перегонке к отводу алонжа присоединяют трубку с натронной известью.

СВОЙСТВА

Гексаметилендиамин представляет собой кристаллы с т. пл. 40°, т. кип. 202—203°. Сильно дымит на воздухе, гигроскопичен и имеет резкий запах. Растворим в воде и спиртах, фенолах, не растворим в бензоле и эфире. Жадно поглощает углекислоту, образуя неплавкий белый дикарбонат. При бензоилировании по Шоттен-Бауману образует дибензоильное производное с т. пл. 158—158.5°, листочки или иглы из бензола и этилового спирта. Выход дибензоильного производного количественный.

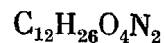
ПРИМЕЧАНИЕ

Приведенный метод полностью приложим также для синтеза декаметиленамина из динитрила себаценовой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

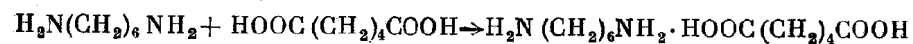
1. В. А. Солонина. ЖРХО 30, 606 (1898).
2. Th. Curtius, H. Clemm. J. Pr. Ch. [2], 62, 189 (1900).
3. Ам. пат. 2166183; Ch. A. 33, 8211 (1939).
4. В. А. Преображенский, А. М. Полякова, С. Р. Рафиков. ЖОХ 12, 518 (1942).
5. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. ЖОХ 14, 975 (1944).

ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНАДИПАТ



М. в. 262.34

С. Р. РАФИКОВ



Получение и выделение солей двухосновных кислот с диаминами является необходимой операцией, предшествующей конденсации диаминов с двухосновными кислотами. Способы получения этих солей описаны лишь в патентной литературе¹ и не могут служить руководством для синтеза в лаборатории. Предлагаемый ниже способ дает хорошие выходы² и может быть с некоторыми видоизменениями применен для получения солей различных алифатических диаминов и двухосновных кислот.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

14.6 г адипиновой кислоты смешивают в колбе Эрленмейера на 500 мл с 120 мл 95%-ного этилового спирта и 15 мл воды, при этом на холоду кислота полностью не растворяется. К смеси добавляют 12 г гексаметилендиамина. Образование соли сопровождается разогреванием; вся кислота растворяется и раствор становится прозрачным. Раствор фильтруют и медленно охлаждают. Соль выпадает в виде бесцветных призм, которые отделяют декантацией маточного раствора, промывают 95%-ным этиловым спиртом, фильтруют и сушат в эксикаторе над твердой щелочью или серной кислотой. Выход 22 г (84% от теоретич.).

СВОЙСТВА

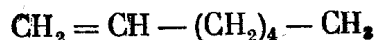
Гексаметилендиаминадипат плавится при 190—191° в запаянном капилляре. Хорошо растворяется в воде (50%

при 25°), в уксусной и муравьиной кислотах, фенолах и горячем водном спирте и хлороформе. Не растворяется в бензоле, сухом эфире и абсолютном спирте. Растворы в фенолах представляют собой высоковязкие сиропы. рН 10%-ного водного раствора соли 7.6.

ЛИТЕРАТУРА

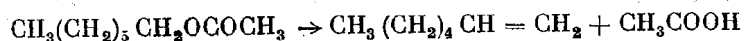
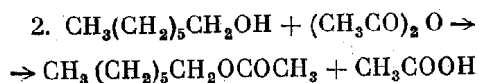
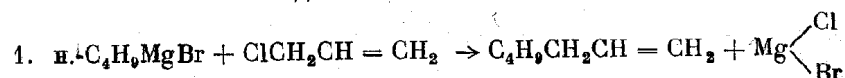
1. Англ. пат. 461236; Сб. А. 31, 4750 (1937); англ. пат. 461237; ЗЫ. 1937, II, 3841.
2. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. ЖОХ 14, 981 (1944).

ГЕПТЕН-1

 C_7H_{14}

М. в. 98.18

Б. А. КАЗАНСКИЙ, Г. А. ТАРАСОВА,
О. Д. СТЕРЛИГОВ



Для получения алкенов-1 существуют два наиболее надежных и практически легко выполнимых метода: 1) взаимодействие алкилмагниихалогенидов с бромистым аллилом по Тиффено¹ или с хлористым аллилом по способу Плате и Тарасовой;² 2) пиролиз ацетатов первичных спиртов по Вибо и Ван Пельту;³ кроме того, необходимо отметить еще два метода получения алкенов-1: классический ксантогеновый метод Чугаева⁴ и «ядерный синтез» Дикстра, Льюиса и Борда.⁵ Б. А. Казанский с сотрудниками использовал хлористый аллил для получения гептена-1 и других алкенов-1.⁶

Ниже приводится описание двух методов синтеза гептена-1: 1) из бутилмагниибромида и хлористого аллила и 2) из ацетата н-гептилового спирта (пиролиз).

Г. А. Тарасова

1. Получение гептена-1 из бутилмагниибромида и бромистого аллила

Для двух молей исходных веществ берут двухлитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную рогатым форштоссом с ртутным затвором и эффективной механической ме-

шалкой. В рогатый форштосс закрепляют капельную воронку с хлоркальциевой трубкой. В одно из боковых отверстий колбы помещают эффективный обратный холодильник, закрытый хлоркальциевой трубкой, а в другое горло вставляют термометр до 100° на длинной ножке так, чтобы его шарик почти касался дна колбы. Через среднее горло колбы рядом с ртутным затвором вводят узкую стеклянную трубочку, через которую пропускают азот, предварительно пропущенный через серную кислоту и над фосфорным ангидридом. Азот вводят в колбу до начала реакции для вытеснения воздуха и всю реакцию проводят в слабом токе азота, чтобы избежать окисления бромистого бутилмагниа. Как было показано в работе Плате и Тарасовой,² гептен-1 дает азеотропную смесь с бутанолом-1, что очень затрудняет очистку олефина.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В реакционную колбу помещают 50 г (2.06 г-атома) металлического магниа в стружках, предварительно промытого эфиром и высушенного при 110° (15—20 мин.), 260 мл абсолютного эфира, 3—5 мл бромистого бутила и кристаллик иода для ускорения начала реакции, которое замечают по исчезновению желтой окраски эфира и легкому помутнению раствора. После начала реакции быстро прибавляют из капельной воронки раствор 275 г (2 моля) бромистого бутила в 250 мл эфира, включая одновременно мешалку и охлаждая колбу смесью льда с солью (бромистый бутил был предварительно высушен хлористым кальцием и перегнан из колбы Фаворского, причем отбиралась фракция 100.5—101.2° при 760 мм). Приливание бромистого бутила производят с такой скоростью, чтобы происходило легкое кипение эфира. Прибавление двух молей занимает 30—35 мин.

Когда кипение эфира замедляется, прекращают охлаждение колбы и нагревают ее на водяной бане в течение 30 мин. Затем охлаждают колбу ледяной водой, пока температур внутри колбы не достигнет +13—+14°.

После этого к реакционной смеси в течение 6—7 час. прибавляют 153 г (2 моля) сухого хлористого аллила (т. кип.

44.7—45.5° при 748 мм) в растворе 250 мл абсолютного эфира, при этом следят, чтобы температура реакционной смеси не превышала +16°. Сокращение времени прибавления хлористого аллила приводит к снижению выхода гептена.

Когда весь хлористый аллил прибавлен, баню с ледяной водой не следует снимать, так как реакция продолжается еще некоторое время. Конец реакции наступает, когда после самопроизвольного разогревания реакционной массы (до 35—40°) выпадает белый творожистый осадок и эфир вскипает, а затем температура падает. Тогда прекращают размешивание и, не разбирая прибора, поднимают мешалку над реакционной массой, чтобы облегчить разборку прибора, так как иногда продукты реакции затвердевают, и оставляют на ночь.

На другой день прибор разбирают, и осадок отдельными порциями вносят в смесь воды (около 3 л) со льдом. Разложение комплекса проводят в пятилитровой круглодонной колбе, охлажденной снаружи льдом. Эфирный слой отделяют, промывают водой и сушат хлористым кальцием. Низкокипящую фракцию до 80° отгоняют на колонке высотой 1.5 м со стеклянной насадкой эффективностью от 10 до 25 теоретических тарелок. Остаток перегоняют из колбы Фаворского до 110°. Фракцию до 110° трехкратно промывают водой, количество которой составляет каждый раз одну треть всего объема, и сушат над плавленным хлористым кальцием в течение одних суток.

Высушенный углеводород перегоняют с металлическим натрием на прецизионной колонке с металлической насадкой эффективностью 30—40 теоретических тарелок и собирают фракцию гептена-1, кипящую при 93.0—93.3° при 752 мм. Выход гептена-1 — 92 г, что составляет 47% от теоретич., считая на бромистый бутил.

СВОЙСТВА

Т. кип. гептена-1 93.5—93.6° при 760 мм, d_4^{20} 0.6967, n_D^{20} 1.4000. Анилиновая точка 27.0°.

Литературные данные: т. кип. 93.06 ± 0.1 при 757 мм, n_D^{20} 1.3997,⁷ d_4^{20} 0.6973.⁸

2. Получение гептена-1 пиролизом ацетата нормального гептилового спирта

1) Получение ацетата нормального гептилового спирта (н-гептилацетата). Технический нормальный гептиловый спирт (гептанол-1) сушат над прокаленным поташом в течение 3 суток, после чего перегоняют из колбы Фаворского, собирая фракцию спирта с т. кип. 171.5—178.0°, d_4^{20} 0.8251, n_D^{20} 1.4246.

Ацетилирование проводят в трехлитровой круглодонной колбе, снабженной при помощи двурогого форштосса эффективным обратным холодильником и капельной воронкой (на 250 мл). В круглодонную колбу помещают 1020 г (10 молей) уксусного ангидрида, 102 г (1.3 моля) хлористого ацетила и к смеси прибавляют через капельную воронку в течение 1 часа 1161 г (1419 мл; 10 молей) гептанола-1. Реакционную смесь нагревают 2—3 часа на кипящей водяной бане при периодическом встряхивании колбы и оставляют стоять на ночь. На следующий день для отслаивания ацетата в реакционную колбу прибавляют через капельную воронку при встряхивании 300 мл концентрированного раствора поваренной соли. В случае разогревания реакционной смеси вследствие гидролиза хлористого ацетила и уксусного ангидрида ей дают охладиться, после чего содержимое колбы помещают в делительную воронку. После расслоения смеси нижний слой сливают, а верхний отмывают в делительной воронке от уксусной и соляной кислот концентрированным раствором поваренной соли (раствор соли берут для уменьшения растворения ацетата в воде). После трехкратного промывания 5—10%-ным раствором бикарбоната натрия сырой продукт сушат 1 сутки над прокаленным поташом и перегоняют из колбы Фаворского (на 1 л), собирая фракцию ацетата гептанола-1 с т. кип. 188—194°, d_4^{20} 0.8715, n_D^{20} 1.4156. Выход 1461 г (9.24 моля), т. е. 92.4% от теоретич.

2) Получение гептена-1. Пиролиз ацетата гептанола-1 проводят в слабом токе азота в стеклянной трубке из

тугоплавкого стекла (диаметр 38 мм), куда помещают слой стеклянной ваты длиной 61 см (110 г). Трубку помещают в наклонную электропечь (длиной 80 см), в которой поддерживается температура 470—490° (температуру измеряют термометром или термопарой, помещенными в печь вне стеклянной трубки). Верхний конец трубки соединяют с автоматической бюреткой,⁹ причем место соединения трубки с бюреткой заливают раствором киноплёнки в этилацетате. Нижний конец трубки при помощи резиновой пробки соединяют с приемником (100 мл), имеющим кран для слива пиролизата. Приемник соединяют с двумя змеевиковыми уловителями (по 50 мл каждый), помещенными в сосуд Дьюара с ацетоном, предварительно охлажденным до —50° при помощи жидкого воздуха или твердой углекислоты. Приемник охлаждают в стакане с ледяной водой. Перед пиролизом проверяют прибор на герметичность.

1461 г (1679 мл) ацетата гептанола-1 вводят в трубку при помощи автоматической бюретки со скоростью 50—60 мл в 1 час. Указанное количество ацетата пиролизуют с перерывами в течение 28—33 час. Пиролизат переводят в делительную воронку (на 400 мл), дают ему расслоиться и сливают нижний кислый слой. Верхний слой отмывают от уксусной кислоты водой. Следы кислоты в продукте нейтрализуют трехкратным промыванием 5—10%-ным раствором бикарбоната натрия. Сырой продукт сушат над прокаленным поташом в течение суток. После сушки продукт перегоняют из колбы Фаворского (на 1 л), собирая три фракции: 1) до 105°, 2) от 105 до 178° и 3) от 178 до 194°. Первая фракция состоит из сырого гептена-1; вторая фракция содержит гептанол-1, который может быть еще раз проацетиленован; третья фракция, содержащая ацетат, может быть снова подвергнута пиролизу. Сырой гептен-1 переводят в делительную воронку (на 500 мл) и очищают от гептанола встряхиванием с двумя порциями концентрированного раствора хлористого кальция (по 50 мл) в течение 1 часа, а затем промывают водой и сушат над прокаленным хлористым кальцием в течение суток. Следы гептилового спирта удаляют двухчасовым кипячением гептена-1 с 2—3 г металлического натрия

в однолитровой круглодонной колбе с эффективным обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. После кипячения дают колбе охладиться, обратный холодильник заменяют дефлегматором, соединенным с нисходящим холодильником, и отгоняют фракцию до 94°. Из полученной фракции после перегонки на прецизионной колонке с металлической насадкой эффективностью около 40 теоретических тарелок получают гептен-1 со степенью чистоты выше 99% с т. кип. 92.8—92.9° при 745 мм (93.5—93.6° при 760 мм). d_4^{20} 0.6971, n_D^{20} 1.4001, температура замерзания —119.5°, анилиновая точка 27.0°, критическая температура растворения в анилине 27.1°.

Выход 508 г, т. е. 51.7% от теоретич., считая на чистый гептанол-1 после однократного пиролиза ацетата. Литературные данные для гептена-1 см. в предыдущем синтезе (стр. 36).

* * *

Этим методом был получен ряд алкенов-1, физические свойства и выходы которых приведены в следующей таблице.

Название	Температура кипения в °C	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход в % от теоретич.	Литература
2-Этилбутен-1 . . .	64.4—65.2	760	0.6899	1.3974	80	3
Гексен-1	63.6—64.3	760	0.6745	1.3887	66	3
2-Этилгексен-1 . . .	118.6—119.6	760	0.7267	1.4155	79	5
Октен-1	120.9—121.5	758	0.7160	1.4094	63.5	

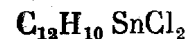
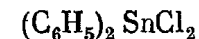
ЛИТЕРАТУРА

1. M. Tiffeneau. Bull. Soc. chim. (3), **29**, 1157 (1903); С. г. **139**, 481 (1904).
2. А. Ф. Платэ, Г. А. Тарасова. Изв. АН СССР, ОХН **1941**, № 1, 201—204.
3. A. van Pelt, J. Wibaut. Rec. trav. chim. **60**, 55—64 (1941).
4. Л. А. Чугаев. Исследование в области терпенов и камфоры, стр. 11—13, М., 1903.

5. H. Dykstra, J. Lewis, C. Boord. J. Am. Chem. Soc. 52, 3396—3404 (1930).
6. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, М. И. Розенгарт, Г. А. Тарасова. ЖОХ 17, 1503 (1947); по этому вопросу см. также А. Неппе, Н. Чапан, А. Турк. J. Am. Chem. Soc. 63, 3474 (1941).
7. G. Kistiakowsky, I. Ruhoff, H. Smith, W. Vaughan. J. Am. Chem. Soc. 58, 137 (1936).
8. H. Watermann, W. de-Kok. Rec. trav. chim. 52, 298 (1933).
9. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, С. Р. Сергиенко, Н. Д. Зелинский. ДАН СССР 27, № 5, 447 (1940).

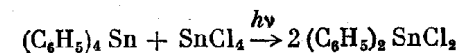
11

ДВУХЛОРИСТОЕ ДИФЕНИЛОЛОВО



М. в. 343.81

Г. А. РАЗУВАЕВ



Наиболее удобными методами синтеза являются следующие: 1) метод Кочешкова и Несмеянова,¹ заключающийся в действии дифенилртути на безводное хлористое олово в спиртовом растворе; 2) метод Кочешкова,² заключающийся в нагревании эквимолекулярной смеси тетрафенилолова и хлорного олова до 220°; 3) взаимодействие дифенилртути с хлорным оловом;³ однако последняя реакция дает низкие выходы.

Предлагаемый метод аналогичен способу Кочешкова, но реакционная смесь вместо нагревания подвергается облучению светом ртутной лампы.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

21.4 г (0.05 моля) тетрафенилолова и 15.1 г (0.05 моля) хлорного олова помещают в кварцевую пробирку, закрывают пробкой и облучают светом ртутной лампы до тех пор, пока содержимое пробирки не образует гомогенную жидкость, окрашенную в буроватый цвет. Содержимое пробирки фильтруют через стеклянный фильтр и помещают в эксикатор, где оно скоро закристаллизовывается в сплошную кристаллическую массу дихлорида дифенилолова с т. пл. 42°. Выход близок к теоретическому.

Совершенно чистый продукт может быть получен после перекристаллизации из петролейного эфира.

СВОЙСТВА

Дихлорид дифенилолова представляет собой бесцветные крупные кристаллы с т. пл. 42°, легко растворимые в орга-

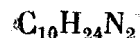
нических растворителях. При действии щелочей на спиртовой раствор оба атома хлора отщепляются с образованием окиси дифенилолова.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Кочешков, А. Н. Несмеянов. ЖРХО 62, 1795 (1930).
2. К. А. Кочешков. ЖРХО 61, 1385 (1929).
3. D. Aranheim. Lieb. Ann. 194, 145 (1878).

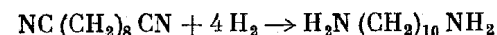
12

ДЕКАМЕТИЛЕНДИАМИН



М. в. 172.31

С. Р. РАФИКОВ



Декаметилендиамин был получен из динитрила себациновой кислоты восстановлением металлическим натрием в спирте¹ или нагреванием декаметилендифталимида с дымящей соляной кислотой.² Однако описанные методики при проверке в лабораторных условиях дают низкие выходы. Кроме того, в литературе лишь недавно появились удобные методы синтеза исходного динитрила,³ позволяющие получать динитрил себациновой кислоты в одну стадию и с высокими выходами. Предлагаемый синтез состоит из двух стадий.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

1. Получение динитрила себациновой кислоты из себациновой кислоты

101 г себациновой кислоты помещают в колбу Вюрца с широким отводом, снабженную термометром и газоводной трубкой, и медленно нагревают на колбонагревателе или асбестовой сетке до расплавления всей массы (130—135°). Через расплавленную массу пропускают ток сухого аммиака, что сопровождается повышением температуры на 10—20° вследствие экзотермической реакции образования соли. Температуру в колбе постепенно повышают до 165—170°. Когда реакционная масса начинает кристаллизоваться при этой температуре, временно прекращают ток аммиака, добавляют 3 г ортофосфорной кислоты и продолжают нагревание в токе

аммиака при непрерывной отгонке жидких дистиллатов, постепенно повышая температуру до 340°. Дистиллат состоит из двух слоев; верхний слой — сырой динитрил — отделяют в делительной воронке и разгоняют при уменьшенном давлении (10 мм). Фракция, кипящая при 186—188° при 10 мм, представляет чистый динитрил себаценовой кислоты. Выход 66 г, 80% от теоретич.

2. Восстановление динитрила себаценовой кислоты

32.8 г динитрила себаценовой кислоты растворяют в 250 г абсолютного метилового спирта. Полученный раствор приливают через капельную воронку в литровую круглодонную колбу с обратным холодильником, на дно которой предварительно помещают 68 г металлического натрия, нарезанного крупными кусками. Скорость приливания раствора динитрила себаценовой кислоты регулируют таким образом, чтобы над жидкостью и плавающими кусочками металлического натрия сохранялся слой пены толщиной около 2 см в продолжение всей реакции.

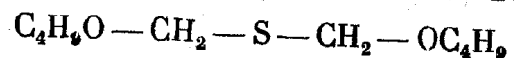
Для полного растворения металлического натрия и образовавшегося алкоголята дополнительно приливают 200 г метанола и реакционную смесь нагревают на масляной бане. Затем в реакционную колбу добавляют 50 г твердого едкого натра (или едкого кали), отгоняют около 300 мл метилового спирта и из остатка отгоняют декаметилендиамин с перегретым до 130° водяным паром. Дистиллат собирают в 10%-ный раствор соляной кислоты. Полученный хлоргидрат упаривается досуха в вакууме при 60°. Дихлоргидрат — белые иглы с т. пл. 228—229°. Выход хлоргидрата 38 г — 78% от теоретич., считая на взятый динитрил.

32 г хлоргидрата помещают в колбу Вюрца на 400—500 мл, добавляют 210 г 30%-ного раствора едкого натра и отгоняют до 210° водный погон (около 215 г), а далее при 210—215° — декаметилендиамин, застывающий в виде белых кристаллов с т. пл. 59—60°. Выход 20.7 г — около 72% от теоретич., считая на взятый динитрил. Дибензоильное производное — белые иглы или листочки из бензола с т. пл. 149—150°.

ЛИТЕРАТУРА

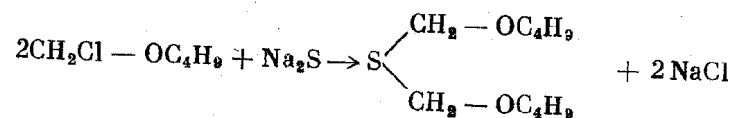
1. R. Phookan, P. Krafft. Ber. 25, 2253 (1892).
2. J. Braun. Ber. 42, 4551 (1910).
3. В. М. Зороастрова, С. Р. Рафинов, Б. А. Арбузов. Изв. АН СССР, ОХН 1945, № 2, стр. 120.

ДИБУТОКСИДИМЕТИЛЕНСУЛЬФИД


 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$

М. в. 206.35

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. В. БОГДАНОВА



Дибутоксидиметиленсульфид получен авторами впервые.¹

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, помещают 17.5 г свежеперекристаллизованного из воды и измельченного сернистого натрия и 20 мл серного эфира. При температуре реакционной смеси не выше +5° в течение 30 мин. прибавляют 17.5 г хлорметилбутилового эфира. Затем перемешивание продолжают еще 2 часа при комнатной температуре. Выделяющийся в небольшом количестве сероводород поглощают в склянке со щелочью, присоединенной к выходному отверстию обратного холодильника.

Кристаллический осадок отделяют фильтрованием (выход 7 г), а фильтрат разгоняют в вакууме, собирая фракцию 98—99° при 37 мм. Выход дибутоксидиметиленсульфида 9 г (61% от теоретич.).

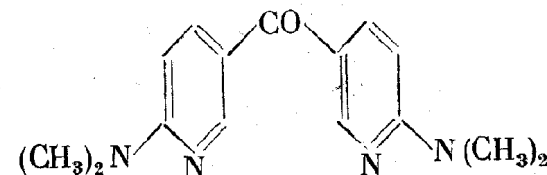
СВОЙСТВА

Дибутоксидиметиленсульфид — бесцветная прозрачная жидкость, обладающая неприятным запахом. Т. кип. 98—99° при 37 мм, $d_4^{16.5}$ 0.8553, $n_D^{16.5}$ 1.4140.

ЛИТЕРАТУРА

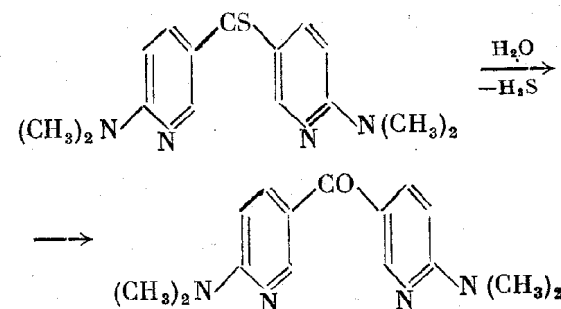
1. А. В. Богданова. Диссертация: «Синтез и превращения продуктов гидрогалогидирования виниловых эфиров». ИОХ АН СССР, М., 1949.

ДИ-(2-ДИМЕТИЛАМИНО-5-ПИРИДИЛ)-КЕТОН


 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ON}_4$

М. в. 270.32

И. Л. КНУНЯНЦ, В. М. БЕРЕЗОВСКИЙ



Для получения ди-(2-диметиламино-5-пиридил)-кетона известен только один метод Чичибабина и Кнунянца,¹ который положен в основу настоящего описания.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

15 г ди-(2-диметиламино-5-пиридил)-тиокетона (см. синтез № 16)¹ (содержащего примесь около 15% элементарной серы) и 150 мл 10%-ной соляной кислоты кипятят в круглодонной колбе с обратным холодильником в течение 1 часа. Раствор имеет вначале интенсивный фиолетовый цвет, избыточная сера остается в осадке; при кипячении выделяется сероводород, и под конец раствор принимает желтую окраску. К раствору добавляют 0.3 г активированного угля, кипятят несколько минут, отфильтровывают от угля и серы и выделяют кетон прибавлением 30%-ного раствора щелочи до ясно

щелочной реакции. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Получают около 11.5 г кетона (выход 98—99% от теоретич.), т. пл. 160—164°.

Сырой кетон перекристаллизовывают из спирта (на 1 часть кетона 6 частей спирта); получают коричнево-желтые блестящие листочки ди-(2-диметиламино-5-пиридил)-кетона с т. пл. 168—170° в количестве 9.2 г.

При частичном упаривании спиртового маточника выделяется осадок, перекристаллизацией которого дополнительно получают 0.35 г кетона. Общий выход кетона составляет 9.55 г — 83% от теоретич.

СВОЙСТВА

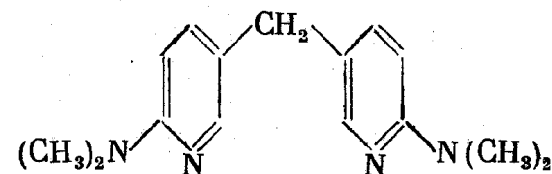
Т. пл. чистого ди-(2-диметиламино-5-пиридил)-кетона 169—170°. Кетон плохо растворим в воде, в разбавленной минеральной кислоте растворим легко. С концентрированной серной кислотой дает интенсивную желтую окраску. Т. пл. пикрата (из спирта) 184—185°.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чичибабин, И. Л. Кнунянц. Вег. 62, 3048 (1929).

15

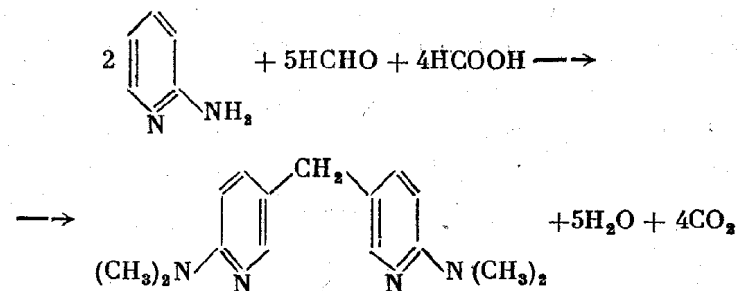
ДИ-(2-ДИМЕТИЛАМИНО-5-ПИРИДИЛ)-МЕТАН



$C_{15}H_{20}N_4$

М. в. 256.34

И. Л. КНУНЯНЦ, В. М. БЕРЕЗОВСКИЙ



Для получения ди-(2-диметиламино-5-пиридил)-метана известен только метод Чичибабина и Кнунянца,¹ который приводится в настоящем описании в более крупном масштабе с заменой эфира на бензол.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В 5-литровую колбу с обратным холодильником помещают 1000 г муравьиной кислоты уд. в. 1.2, 470 г 2-аминопиридина с т. пл. 57° (технического) и 2400 мл формалина (37—40%). Смесь слабо кипятят в течение 16 час. Затем избыток формалина отгоняют с водяным паром (водного погона получается около 4 л). Оставшийся в колбе раствор нейтрализуют 40%-ным раствором едкого натра до щелочной реакции на фенолфталеин; при этом выделяется маслянистый слой. Его растворяют в 400 мл горячего бензола и в теплом состоянии отделяют от водного слоя. Из бензольного раствора

отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме из колбы Кляйзена непосредственно в приемник, причем отвод колбы необходимо подогревать во избежание кристаллизации. Собирают фракции:

- 1) до 240° при 11 мм
- 2) 240—250° » 11 »
- 3) 250—257° » 11 »

Из 2-й фракции по охлаждении выделяется кристаллический продукт, который отфильтровывают и присоединяют к 3-й фракции и вновь фракционируют. Собирают фракцию при 252—254° при 11 мм в количестве 352 г (55% от теоретич.). Вещество закристалливается в приемнике, т. пл. 77—81°.

Дважды перегнанный ди-(2-диметиламино-5-пиридил)-метан может быть применен для многих реакций без перекристаллизации. После перекристаллизации из эфира или спирта метановое основание получают в виде блестящих листочков с т. пл. 84—85°.

СВОЙСТВА

Ди-(2-диметиламино-5-пиридил)-метан легко растворим в бензоле, спирте, труднее в эфире и мало растворим в петролейном эфире. В холодной воде практически нерастворим, в горячей растворим мало (0.1%). С концентрированной горячей серной кислотой дает красную окраску.

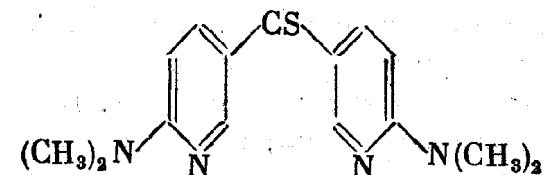
Пикрат (из спирта) — желтые листочки с т. пл. 227°.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чичибабин, И. Л. Кнунянц. Вег. 62, 3048 (1929).

16

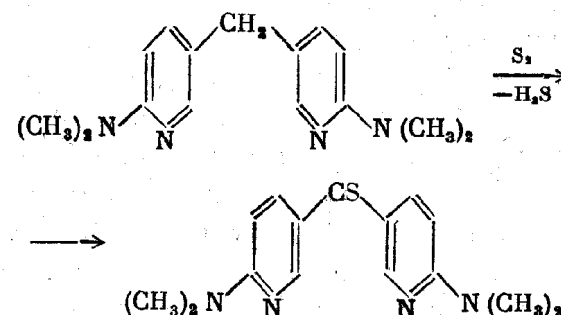
ДИ-(2-ДИМЕТИЛАМИНО-5-ПИРИДИЛ)-ТИОКЕТОН



$C_{15}H_{18}$

М. в. 286.40

И. Л. КНУНЯНЦ, В. М. БЕРЕЗОВСКИЙ



Впервые получен Чичибабиным и Кнунянцем¹ нагреванием ди-(2-диметиламино-5-пиридил)-метана с серой в вакууме с выходом 23% от теоретич. Недавно предложен метод получения тиокетона² нагреванием метанового основания с серой в псевдокумолe с выходом 40% от теоретич. Описываемый способ разработан на основе первого метода.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В круглодонную емкость 100 мл колбу с длинным горлом вносят 50 г (0.2 моля) ди-(2-диметиламино-5-пиридил)-метана (дважды перегнанного, с т. пл. 77—81°), измельченного в мелкие кусочки, и затем 13 г (0.4 г-атома) серного цвета (или черенковой серы). Воздух из колбы эвакуируют и

нагревают ее на масляной бане. При 120° смесь полностью расплавляется, колбу встряхивают для смешения слоев и нагревание продолжают. Во время всего процесса вакуум поддерживают в пределах 10—15 мм.

Около 150° начинается реакция — происходит выделение пузырьков сероводорода, и жидкость окрашивается в вишневый цвет. Повышают температуру бани до 176—180° и сохраняют ее в этом интервале в течение 8 час. Происходит интенсивное выделение сероводорода, жидкость энергично «кипит»; под конец процесса выделение сероводорода почти прекращается.

Если повысить температуру бани до 190° и выше, то происходит значительное осмоление, и выход снижается; даже при полном прекращении выделения сероводорода часть серы не вступает в реакцию и может быть выделена.

По окончании процесса реакционную массу охлаждают до 100° и к ней приливают 35 мл сухого этилацетата; после перемешивания жидкость переливают в стакан и оставляют для кристаллизации. Обычно выделение кристаллов начинается через 20—30 мин. На другой день кристаллы отфильтровывают и промывают в несколько приемов 15 мл этилацетата. Получают около 21 г фиолетового кристаллического тиокетона; из маточника, который разбавляют этилацетатом или эфиром, при стоянии выделяется еще 4.5—8 г тиокетона коричневого или фиолетового цвета.

Весь тиокетон подвергают экстракции горячим этилацетатом (50 мл) в приборе Сокслета и по охлаждении отделяют 19.35 г продукта в виде красивых фиолетовых кристаллов, содержащих примесь около 15% элементарной серы. Таким образом, выход составляет 17.2 г ди-(2-диметиламино-5-пиридил)-тиокетона (31% от теоретич.). Примесь серы не мешает получению из этого тиокетона ди-(2-диметиламино-5-пиридил)-кетона (см. синтез № 14).

СВОЙСТВА

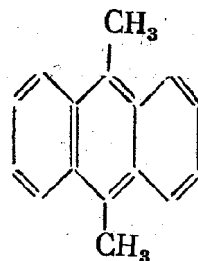
Т. пл. чистого ди-(2-диметиламино-5-пиридил)-тиокетона 167—167.5° (из абсолютного спирта).

Тиокетон почти нерастворим в воде, мало растворим в спирте; в разбавленной минеральной кислоте образует интенсивно окрашенный раствор. С серной кислотой тиокетон дает вишнево-красную окраску.

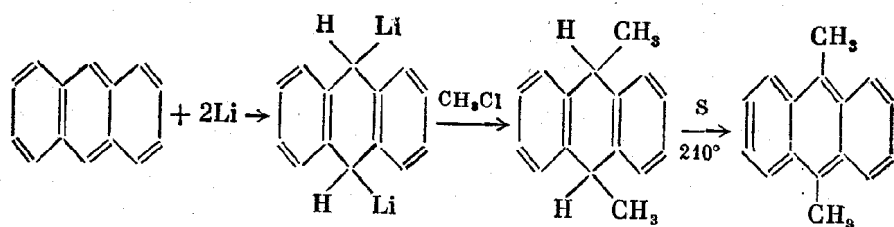
ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чичибабин, И. Л. Кнунянц. Бер. 62, 3048 (1929).
2. Н. Kahn, V. Petrov. J. Chem. Soc. 1945, 858.

9,10-ДИМЕТИЛАНТРАЦЕН

 $C_{16}H_{14}$

М. в. 206.27

Б. М. МИХАЙЛОВ¹

9,10-Диметилантрацен получен действием метилмагнийиодида на труднодоступный 9-метилантрон,² из 9,10-диметил-9,10-диоксиантрацена, получаемого трудоемкой операцией из антрахинона и метилмагнийиодида³ действием иодистого метила на 9,10-динатрий-9,10-дигидроантрацен без указания выхода⁴ и действием диметилсульфата на 9,10-дилитий-9,10-дигидроантрацен с выходам 64% от теоретич.⁵

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В толстостенную склянку емкостью 300 мл помещают 20 г антрацена и 200 мл смеси бензола (без тиофена) и абсолютного эфира (1:1) и стеклянные бусы. Воздух из реакционного сосуда вытесняют током сухого азота, прибавляют 4 г лития, нарезанного тонкими пластинками, и затем кусочки металла прессуют стеклянной палочкой, для того чтобы очистить их поверхность и ускорить начало реакции.

Склянку закрывают корковой пробкой и встряхивают на качалке 100 час. По окончании встряхивания склянку соединяют с двурогим форштоссом, один конец которого снабжен хлоркальциевой трубкой, а другой — стеклянной трубкой, погруженной в реакционную смесь.

Сосуд охлаждают ледяной водой и в него пропускают через стеклянную трубку хлористый метил (около 13 г) до исчезновения красного цвета металлоорганического соединения, на что требуется около 1—1.5 часа. Затем удаляют избыток лития, для чего доливают в склянку бензол до горла и снимают металл пинцетом. Далее раствор промывают водой, растворители отгоняют и остаток кристаллизуют из 96%-ного этанола. Получают 20 г смеси цис- и трансизомеров 9,10-диметил-9,10-дигидроантрацена, т. пл. 65—105° (выход 86% от теоретич.). Смесь дегидрируют нагреванием с 3.3 г порошкообразной серы в течение 1—1.5 часа при 210—220°.

По окончании реакции прибавляют 1 г порошкообразной меди и нагревание продолжают еще 10 мин. при 220—230°. Продукты реакции растворяют в бензоле, раствор фильтруют и концентрируют. Выкристаллизовывается 15.5 г 9,10-диметилантрацена с т. пл. 182—184.5°. Из маточного раствора после отгонки части растворителя получают еще 3 г углеводорода с т. пл. 178—181°. Выход составляет 79% от теоретич., считая на исходный антрацен.

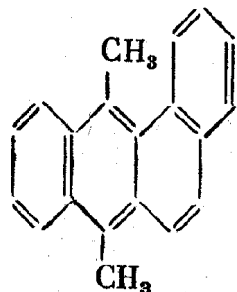
СВОЙСТВА

После кристаллизации из бензола 9,10-диметилантрацен представляет собой длинные желтые иглы, т. пл. 183.5—184.5°. Литературные данные:² т. пл. 180—181°.

ЛИТЕРАТУРА

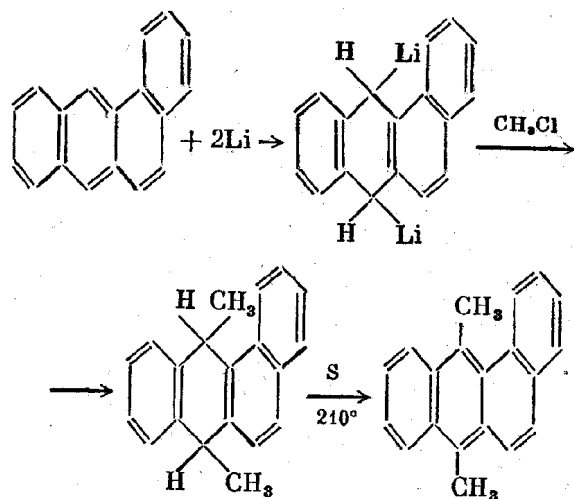
1. Б. М. Михайлов. Изв. АН СССР, ОХН, 1946, № 6, 619.
2. E. Barnett, M. Matthews. Ber. 59, 767, 1437 (1926).
3. W. Bachmann, J. Chemerda. J. Org. Chem. 4, 583 (1939).
4. B. Bodger, J. Goulden, M. Warren. J. Chem. Soc. 1941, 18.
5. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская. ДАН СССР 58, 811 (1947).

9,10-ДИМЕТИЛ-1,2-БЕНЗАНТРАЦЕН

 $C_{20}H_{18}$

М. в. 256.33

В. М. МИХАЙЛОВ



9,10-Диметил-1,2-бензантрацен получен также действием метилмагнийиодида на 1,2-бензантрахион,^{2,3} действием метилмагнийиодида на 9-метил-1,2-бензантрон-10^{4,5} и диметилсульфата на 9,10-дилитий-9,10-дигидро-1,2-бензантрацен.⁶ Приведенный метод является наиболее простым.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В толстостенную склянку емкостью 150 мл помещают 10 г 1,2-бензантрацена, 100 мл смеси бензола (без тиофена) и абсо-

лютного эфира (1:1) и стеклянные бусы. Воздух из реакционного сосуда вытесняют током сухого азота, прибавляют 2 г лития, нарезанного тонкими пластинками, и затем кусочки металла прессуют стеклянной палочкой. Склянку закрывают корковой пробкой и встряхивают на качалке 100 час. По окончании встряхивания склянку соединяют с двурогим форштоссом, один конец которого снабжен хлоркальциевой трубкой, а другой — стеклянной трубкой, погруженной в реакционную смесь. Сосуд охлаждают ледяной водой и в него через стеклянную трубку пропускают хлористый метил до исчезновения темносинего цвета металлоорганического соединения. Удаляют избыток металла (см. синтез № 17), промывают реакционную смесь водой и растворители отгоняют. Остаток нагревают с 1.3 г серы в течение 75 мин. при 210—220°, продукты реакции растворяют в смеси бензола и петролейного эфира (1:4) и раствор пропускают через колонку с активированной окисью алюминия (40 г). Растворители отгоняют и остаток кристаллизуют из этанола. Получают 7.4 г 9,10-диметил-1,2-бензантрацена с т. пл. 121.5—123°. Маточный раствор концентрируют и из него получают еще 0.9 г углеводорода с т. пл. 119.5—121.5°. Выход углеводорода составляет 77% от теоретич., считая на взятый 1,2-бензантрацен.

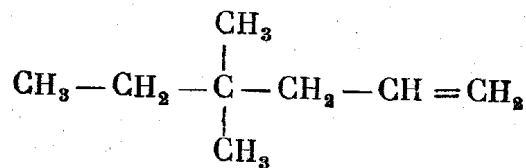
СВОЙСТВА

Перекристаллизованный из спирта 9,10-диметил-1,2-бензантрацен образует пластинки с очень слабым желтоватым оттенком, т. пл. 122—123°.

ЛИТЕРАТУРА

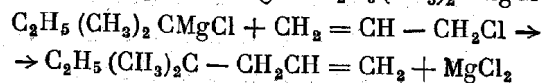
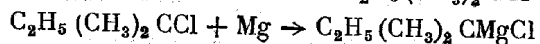
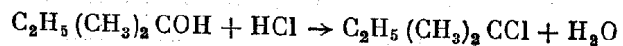
1. Б. М. Михайлов. Изв. АН СССР, ОХН, 1946, № 6, 619.
2. W. Bachmann, J. Chemerda. J. Am. Chem. Soc. **60**, 1023 (1938).
3. R. Sandin, L. Fieser. J. Am. Chem. Soc. **62**, 3098 (1940).
4. M. Newman. J. Am. Chem. Soc. **60**, 1141 (1938).
5. Б. М. Михайлов, Н. Г. Чернова. ДАН СССР **20**, 585 (1938).
6. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская. ДАН СССР **58**, 811 (1947).

4,4-ДИМЕТИЛГЕКСЕН-1

 C_8H_{16}

М. в. 112.21

А. Л. ЛИБЕРМАН, В. А. КАЗАНСКИЙ



4,4-Диметилгексен-1 синтезирован Дитрихом и Бордом,¹ Уитмором и Хомиером² и Либерманом и Казанским.³ Работа Дитриха и Борда опубликована в недоступном издании и не реферирована в Chemical Abstracts. Уитмор и Хомиер взяли патент на синтез ряда 4,4-диалкилалкенов-1, в том числе 4,4-диметилгексена-1, из бромистого аллила и соответствующих третичных алкилмагниихлоридов. Описанные в патенте углеводороды обладают невысокой степенью чистоты. Либерман и Казанский готовили 4,4-диметилгексен-1 взаимодействием хлористого аллила с третичным амилмагниихлоридом и получили при этом углеводород весьма чистым. Уитмор и Хомиер⁴ получали углеводород сходной структуры — 4,4-диметилпентен-1 — приливанием гриньярова реактива, приготовленного из третичного хлористого бутила, к бромистому аллилу.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

1. Получение третичного хлористого амила

308 г (3.5 моля) третичного амилового спирта (т. кип. 101—102.5°) в 2-литровой делительной [воронке встряхивают 5 мин. с 1 л концентрированной соляной кислоты (уд. в. 1.19),

а затем дают жидкости отстояться в течение 25—30 мин. Верхний слой отделяют, а нижний слой переносят в колбу Вюрца и отгоняют $\frac{1}{5}$ объема. Верхний слой дистиллата присоединяют к ранее полученному верхнему слою и промывают полученную смесь 5%-ным раствором бикарбоната натрия, затем водой до нейтральной реакции, после чего встряхивают несколько минут с 20 г хлористого кальция, фильтруют, к фильтрату добавляют 20 г хлористого кальция и 10 г углекислого магния (или окиси магния) и оставляют на 2—3 дня (см. примечание). Таким образом получают 310—320 г сырого продукта, который перегоняют из колбы с елочным дефлегматором, собирая фракцию в пределах 84—85° при 760 мм. Выход 71—74% от теоретич. Полученный препарат хранится над смесью хлористого кальция и углекислого магния и фильтруется только перед употреблением.

2. Приготовление гриньярова реактива

Реакцию проводят в трехгорлой колбе на 1 л. В пробке, вставленной в широкое горло, делают три отверстия: для ртутного затвора с хорошо центрированной пропеллерной мешалкой, для термометра на 100° с длинной ножкой, шарик которого должен находиться у дна колбы, а вся шкала должна быть выше пробки, и для трубки для ввода азота, также спущенной почти до дна колбы. В боковые горла колбы вставляются капельная воронка и обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой. В колбу помещают 2—3 кристаллика иода и 26 г (1.1 моля) магния, высушенного в сушильном шкафу при 110° в течение 2—3 час. и охлажденного до комнатной температуры в эксикаторе над хлористым кальцием. Затем колбу продувают азотом, подводимым из газометра через две склянки Тищенко с концентрированной серной кислотой. При этом за 30—40 мин. пропускают 4—5 л азота. После этого скорость азота снижают до 6—7 пузырьков в 1 мин. (эту скорость поддерживают далее до конца синтеза) и нагревают колбу на колбонагревателе или плитке до появления в ней фиолетовых паров. Затем дают колбе остыть до 60—70° и вливают 2 мл из отвешенных 106.5 г (1 моль) третичного хлористого амила;

остальной хлористый амид растворяют в 500 мл абсолютного эфира. Через 2—3 мин. в колбу вливают 100 мл абсолютного эфира и при небыстром перемешивании приливают по каплям раствор третичного хлористого амида в эфире. Начало реакции определяют по характерному помутнению раствора, заметному при остановленной мешалке. Если реакция не начнется через 30—40 мин. после начала приливания, то необходимо добавить в колбу 0.2—0.3 мл йодистого метила. Когда реакция начнется, скорость приливания раствора третичного хлористого амида регулируют таким образом, чтобы эфир не кипел, но чтобы даже небольшое увеличение скорости приливания уже вызывало слабое кипение эфира. Приливание обычно занимает 7—8 час. Такой способ приливания обеспечивает наилучший выход.

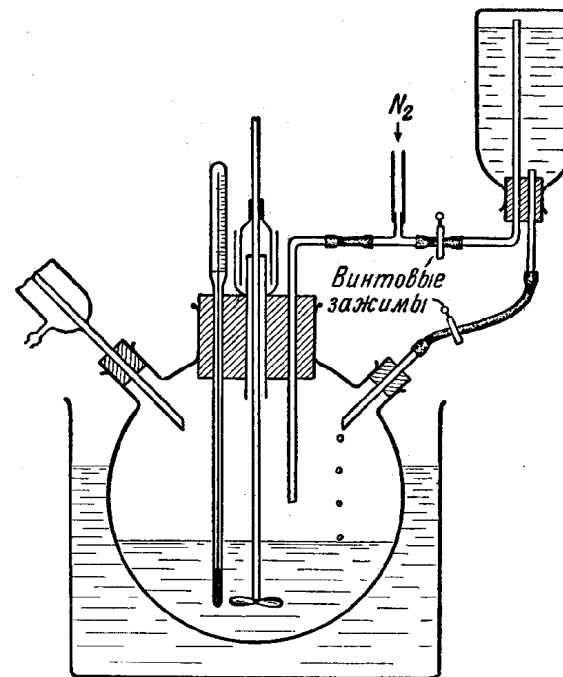
По мере приливания реагента трубку для ввода азота поднимают выше, чтобы она не оказалась погруженной в жидкость. Затем реакционную массу размешивают еще 1 час и оставляют на ночь, причем полезно предварительно поднять мешалку так, чтобы она находилась выше уровня жидкости.

На другой день прозрачный раствор гриньярова реактива осторожно декантируют в заполненную сухим азотом склянку, еще раз вытесняют сухим азотом воздух в склянке над гриньяровым реактивом, закрывают корковой пробкой и заливают пробку густым раствором киноденки в этилацетате. В хорошо закрытой склянке гриньяров реактив может храниться продолжительное время.

3. Приготовление 4,4-диметилгексена-1

В описанном выше приборе заменяют капельную воронку простой трубкой, входящей в колбу на 5—6 см. В колбу помещают 65 г (0.85 моля) хлористого аллила и 75 мл абсолютного эфира и начинают вытеснять из нее воздух сухим азотом, поместив при этом колбу в водяную баню, в которой поддерживается температура 12—16°. Тем временем пробку в склянке с гриньяровым реактивом заменяют пробкой с двумя отверстиями. Через одно из этих отверстий вводится стеклянная трубка, доходящая до дна сосуда; наружный конец трубки

соединяется при помощи каучука с источником сухого азота; через другое отверстие вводится короткая стеклянная трубка, входящая в склянку лишь на 2—3 мм; на наружный конец этой трубки надевается короткий отрезок каучуковой трубки,



зажатый винтовым зажимом. Пробку прочно привязывают к горлу колбы, а затем склянку устанавливают вверх дном на кольце таким образом, чтобы можно было надеть короткий отрезок каучуковой трубки на стеклянную трубку, поставленную вместо капельной воронки (см. рисунок). Затем при быстром перемешивании раствора приливают гриньяров реактив по каплям в течение 4 час. в медленном токе азота, поддерживая температуру в колбе строго в пределах 12—16°. По окончании приливания баню оставляют и дают реакционной массе медленно нагреваться. Через некоторое время начинает выпадать объемистый осадок эфирата хлористого магния, что сопровождается разогреванием. Если реакционная смесь начинает

энергично кипеть, колбу следует охлаждать водой. Когда реакционная смесь начинает охлаждаться, ее оставляют на ночь. На другой день реакционную массу быстро выливают в 5-литровую банку, наполненную на $\frac{1}{3}$ чистым толченым льдом (полезно перемешивать содержимое банки железной мешалкой). В колбе часто остается твердый эфират, который бывает трудно перенести оттуда в банку. В этом случае рекомендуется оставшийся в колбе эфират размешать с равным объемом эфира. Содержимое банки переносят в делительную воронку, отделяют эфирный слой, промывают его водой и сушат над хлористым кальцием. Фракцию до 90° отгоняют на колонке или с мощным дефлегматором, а остаток перегоняют из колбы с небольшим елочным дефлегматором, причем собирают фракцию, кипящую при $90-110^\circ$. Эту фракцию кипятят с металлическим натрием, а затем перегоняют на колонке эффективностью 25—30 теоретических тарелок. 4,4-Диметилгексен-1 кипит при 107.2° (760 мм) ($\frac{\Delta t}{\Delta p} = 0.044^\circ$). Выход 34—38 г (31—34% от теоретич.).

СВОЙСТВА

Т. кип. 4,4-диметилгексена-1 107.2° при 760 мм, d_4^{20} 0.7209, n_D^{20} 1.4106. MR_D 38.61. C_8H_{16} . Вычислено MR_D 38.68.

Литературные данные:¹ т. кип. $107.0-107.5^\circ$ при 760 мм и $106.2-106.7^\circ$ при 742 мм, d_4^{20} 0.7198, n_D^{20} 1.4102.

ПРИМЕЧАНИЕ

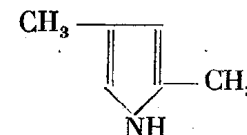
Если полученный хлористый третичный амил перегонять сразу, то происходит отщепление хлористого водорода, хотя и незначительное, но затрудняющее начало гриньяровской реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Dietrich, C. Boord. Ohio State University. Abs. Doctors' Dissertations 14, 12 (1934).
2. F. Whitmore, A. Hoesueg. Ам. пат. 2151252 (1939).
3. А. Л. Либерман, Б. А. Казанский. ДАН СССР 40, 402 (1943).
4. F. Whitmore, A. Hoesueg. J. Am. Chem. Soc. 55, 4555 (1933).

20

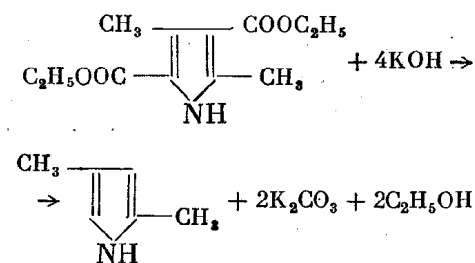
2,4-ДИМЕТИЛПИРРОЛ



C_6H_7N

М. в. 95.14

Л. А. ЯНОВСКАЯ



2,4-Диметилпиррол образуется в результате ряда реакций, но препаративное значение имеют только два метода: кислотное омыление 2,4-диметил-3,5-дикарбэтоксипиррола¹ и щелочное омыление этого же пиррола.² Кислотное омыление дает очень плохие выходы, не выше 32% от теоретич. Щелочное омыление по способу Фишера³ повышает выход примерно до 50%, однако методика работы очень неудобна.

В 1941 г. Корвин и Крайбл⁴ проводили щелочное омыление 2,4-диметил-3,5-дикарбэтоксипиррола в автоклаве, что повысило выход 2,4-диметилпиррола до 95%.

Мы проверили этот способ в своей лаборатории, причем упростили методику выделения. В настоящем виде этот способ исключительно прост, удобен и надежен.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В стальной неподвижный автоклав без мешалки (вместо автоклава можно использовать стальные оболочки для ампул)

емкостью 300 мл загружают смесь из 25 г тщательно измельченного 2,4-диметил-3,5-дикарбэтоксипиррола, 145 г технического едкого кали в виде порошка и 50 г обыкновенного речного песка. В автоклав приливают 60—70 мл воды, перемешивают содержимое, закрывают и нагревают на масляной или парафиновой бане при 150—170° в течение 3—4 час. По охлаждении содержимое автоклава переносят в литровую круглодонную колбу и перегоняют с водяным паром. Верхний слой дистиллата отделяют, сушат над хлористым кальцием и разгоняют в вакууме (в токе азота) из колбы Клайзена с небольшим дефлегматором. Почти все содержимое переходит при 48° при 2 мм. Выход 36 г (95% от теоретич.).

СВОЙСТВА

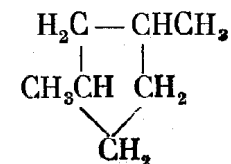
2,4-Диметилпиррол — прозрачная маслянистая жидкость с характерным слабым пиррольным запахом. Т. кип. 48° при 2 мм, d_4^{20} 0.9231, n_D^{20} 1.4960. При хранении в атмосфере нейтрального газа не изменяется. На воздухе постепенно темнеет и, наконец, осмоляется.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Knorr. Lieb. Ann. 236, 326 (1886).
2. H. Fischer, B. Walach. Lieb. Ann. 447, 41 (1926).
3. Г. Фишер, Г. Орт. Химия пиррола, стр. 292. ОНТИ, М. — Л., 1938.
4. A. Corwin, R. Krieble. J. Am. Chem. Soc. 63. 1831 (1941).

21

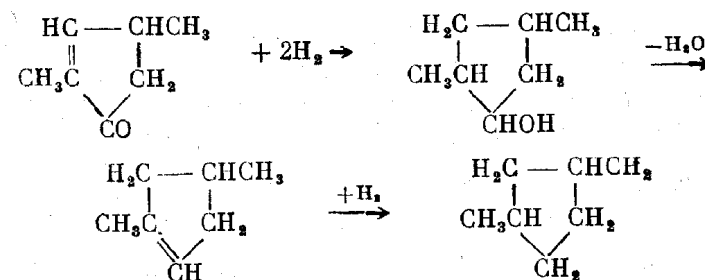
1,3-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН



C₇H₁₄

М. в. 98.18

А. В. КОПЕРИНА, Л. М. НАЗАРОВА,
Б. А. КАЗАНСКИЙ



1,3-Диметилциклопентан был впервые синтезирован Зелинским и Рудским¹ из α , α' -диметиладипиновой кислоты. Шаванн² синтезировал этот углеводород из 1-метилциклогексанола-4 окислением последнего в β -метиладипиновую кислоту. Циклизацией этой кислоты получается 3-метилциклопентанон-1; последний при помощи реакции Гриньяра превращается в 1,3-диметилциклопентанол-1, который дегидратируется в непредельный углеводород. При гидрировании последний переходит в 1,3-диметилциклопентан. Выход углеводорода по этому методу около 20% от теоретич., считая на исходный метилциклогексанол.

В описанном ниже методе получения 1,3-диметилциклопентана исходным продуктом является 2,4-диметилциклопентен-2-он-1, который был синтезирован из технического 2-метилгексен-5-ин-3-ола-2 по методу, разработанному Назаровым с сотрудниками.³⁻⁵

1. Гидрирование 2,4-диметилциклопентен-2-она-1

56 г свежеперегнанного 2,4-диметилциклопентен-2-она-1 (т. кип. 71—73° при 25 мм, n_D^{20} 1.4670), 100 мл этилового спирта и 5 г никеля, приготовленного по Ренею,⁶ помещают во вращающийся автоклав на 450—500 мл. В автоклаве создают давление водорода в 100 ат и вращают автоклав при комнатной температуре. Когда давление в автоклаве упадет до 10—20 ат, вновь дают водород до 100 атмосфер. После того как поглощение водорода прекратится, автоклав подогревают до 85—90° и продолжают вращать еще 2—3 часа.

По окончании реакции спиртовой раствор отфильтровывают от катализатора, стенки автоклава обмывают спиртом, катализатор также промывают спиртом. Спирт отгоняют из колбы с елочным дефлегматором. Остаток гонится в пределах 145—161° (изомеры 2,4-диметилциклопентанола-1). Всего получают 49.5 г 2,4-диметилциклопентанола-1 (85.3% от теоретич.).

Основная фракция имеет т. кип. 155—157°, n_D^{20} 1.4473.

2. Дегидратация 2,4-диметилциклопентанола-1

49 г 2,4-диметилциклопентанола-1 и 98 г кристаллической щавелевой кислоты нагревают в колбе на 250 мл с елочным дефлегматором. Колба соединяется с холодильником и подогревается на масляной бане до 115—120° в течение 2 час. так, чтобы расплавившаяся масса вещества кипела, но не перегонялась. Затем температуру бани поднимают до 130—140° и начинают перегонку. Когда вся жидкость из колбы отгонится, прибор охлаждают, прибавляют к оставшейся массе 50 мл дистиллированной воды и вновь производят отгонку жидкости. Добавление воды и отгонку повторяют 3—4 раза, пока с парами воды не перестанут отгоняться капли масла. Верхний, маслянистый, слой дистиллата отделяют, а нижний, водный, экстрагируют эфиром. Вытяжку вместе с маслянистым слоем промывают 20%-ным раствором соды и водой и сушат над плавленым поташом. Оставшийся после отгонки эфира непредельный углеводород перегонялся с дефлегма-

тором в пределах 91.5—92.5° при 748 мм, n_D^{20} 1.4282, d_4^{20} 0.7702. MR_D 31.12; C_7H_{12} \square . Вычислено MR_D 31.86.

Всего получают 33.5 г 2,4-диметилциклопентена-1, что составляет 81% от теоретич.

3. Гидрирование 2,4-диметилциклопентена-1

Гидрирование непредельного циклического углеводорода может быть проведено над платинированным углем⁷ (20% Pt)

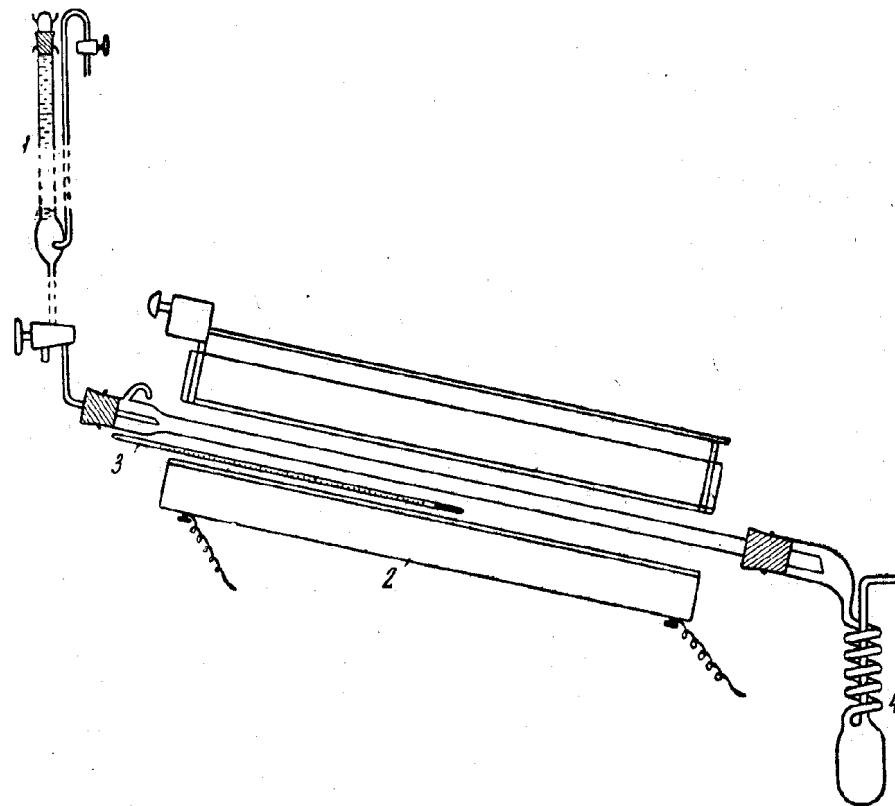


Рис. 1

1 — бюретка для подачи жидкости; 2 — печь; 3 — термометр; 4 — приемник.

как в паровой фазе при 150—160°, так и в спиртовой среде при комнатной температуре. В первом случае реакцию ведут в горизонтальной трубчатой печи, во втором — в качающейся утке.

1) Каталитическое гидрирование в паровой фазе. В горизонтальную трубчатую печь с регулятором типа Гереус (рис. 1) длиной около 1 м, поставленную с небольшим наклоном, помещают каталитическую стеклянную трубку диаметром 1.0—1.5 см с гидрирующим катализатором (примечание 1). Чтобы катализатор не высыпался из трубки, в нее предварительно закладывают стеклянную вату или хромоникелевую проволоку, свернутую плотным кружком. Катализатор должен помещаться только в той части печи, которая имеет равномерный обогрев. К каталитической трубке с одной стороны присоединяют через корковую пробку (хорошо залить коллодием) автоматическую бюретку для равномерной подачи жидкости, а с другой — приемник-змеевик, который помещают в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью (температура от -50° до -70°).

Каталитическая трубка в верхней своей части должна иметь отвод, через который поступает водород из газометра. Ток водорода перед поступлением в печь проходит через промывалку с серной кислотой; такая же промывалка ставится после приемника-змеевика.

Перед началом опыта Pt-уголь должен быть прогрет в токе водорода 2—3 часа при 300° . Затем устанавливают в печи температуру $150-160^{\circ}$ и при равномерном пропускании водорода (1—1.5 л в 1 час) начинают прибавлять по каплям гидрируемый углеводород. Скорость подачи должна быть не более 8—9 мл в 1 час на каждые 20 мл взятого катализатора (объемная скорость 0.4—0.5). Необходимо следить, чтобы во время гидрирования водород все время проходил через промывную склянку, поставленную после змеевика-приемника; в случае прекращения тока водорода через склянку нужно усилить его приток в каталитическую трубку.

Когда весь взятый для гидрирования углеводород пропущен через трубку с катализатором, продолжают нагревание в токе водорода еще около 1 часа, пока на стенках каталитической трубки не останется следов жидкости. Затем отнимают приемник и взвешивают его вместе с полученным веществом. При хорошем охлаждении выход получится почти количественный. Если гидрирование прошло недостаточно полно и

бромная вода быстро обесцвечивается от прибавления углеводорода, его следует пропустить еще раз через катализатор.

2) Гидрирование в спиртовом растворе. Перед началом опыта через стеклянную утку для гидрирования емкостью 250—300 мл пропускают ток азота (2—3 объема утки) для вытеснения воздуха.

Затем в утку всыпают катализатор (платинированный или палладированный уголь, растертый в порошок) в количестве 2—3% по весу гидрируемого углеводорода. Непредельный углеводород вливается в утку в спиртовом растворе (1:2).

После загрузки утка укрепляется на горизонтальной качалке, и азот вытесняется из нее водородом из газометра. Притертая пробка на широкой трубке утки (рис. 2) плотно закрывается и укрепляется

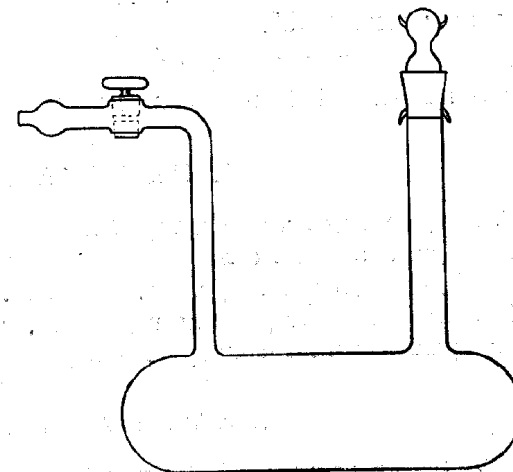


Рис. 2

резинкой. Качалка пускается в ход; поглощение водорода при взбалтывании смеси идет очень быстро и почти количественно по расчету. Гидрирование навески в 30—50 г обычно заканчивается в 2—3 часа (примечание 2).

После гидрирования спиртовой раствор отфильтровывают от угля, причем утку и катализатор тщательно промывают по возможности небольшим количеством спирта. Полученный фильтрат обычно сразу же расслаивается на спиртовой раствор и углеводород.

Углеводород отделяют от спирта, а спирт разбавляют двойным количеством воды. При этом вновь всплывает углеводородный слой, который также отделяют и присоединяют к первой порции. Выход предельного углеводорода при гидрировании в спирте обычно около 95% от теоретич.

Предельный углеводород перед окончательной разгонкой

промывают крепкой серной кислотой ($1/3$ объема углеводорода), водой, 20%-ным раствором соды, еще раз водой и затем сушат над плавленым поташом. Перегонка углеводорода производится на колонке в 20—30 теоретических тарелок.

Полученный описанным методом 1,3-диметилциклопентан обычно не содержит цис-изомера, перегоняется в точке и имеет следующие константы: т. кип. 90.5° (751 мм), n_D^{20} 1.4095, d_4^{20} 0.7454. MR_D 32.53. C_7H_{14} . Вычислено MR_D 32.32. Анилиновая точка 48.5° .

Выход углеводорода составляет около 65% от теоретич., считая на взятый 2,4-диметилциклопентен-2-он-1.

ПРИМЕЧАНИЯ

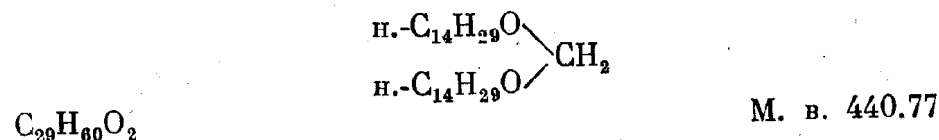
1. Гидрирующим катализатором могут служить кроме платинированного угля никель, отложенный на асбесте или на кизельгуре, и палладий, осажденный на угле или асбесте.

2. Если катализатор плохо гидрирует, то в утку нужно добавить 1—2 мл раствора платинохлористоводородной кислоты.

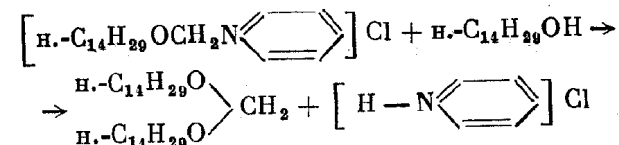
ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, М. Рудский. Бер. 29, 403 (1896).
2. G. Chavanne. Bull. Acad. Sci. Belg. 12, 105—122 (1926).
3. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова. Изв. АН СССР, ОХН, 1942, № 6, 392.
4. И. Н. Назаров, Я. Н. Янбиков. Изв. АН СССР, ОХН, 1943, № 5, 389.
5. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая. Изв. АН СССР, ОХН, 1944, № 1, 65.
6. L. Covert, H. Adkins. J. Am. Chem. Soc. 54, 4116 (1932).
7. Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк. Избранные труды академика Н. Д. Зелинского, т. II, стр. 150. Изд-во АН СССР М.—Л., 1941.

ДИМИРИСТИЛФОРМАЛЬ



Д. Н. КУРСАНОВ, В. Н. СЕТКИНА,
В. М. РОДИОНОВ



Димиристилформаль получен авторами впервые.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Смесь 21.4 г (0.1 моля) нормального миристилового спирта (т. пл. 38°) и 34.2 г (0.1 моля) хлористого миристил-оксиметилпиридиния $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OCH}_2\text{NC}_5\text{H}_5]\text{Cl}$ (см. примечание) нагревают на масляной бане в колбе с обратным холодильником, снабженной хлоркальциевой трубкой, в течение 3 час. при 150° . По окончании реакции реакцию смесь экстрагируют эфиром. После отгонки эфира остаток фракционируют в вакууме.

В интервале $270\text{—}280^\circ$ при 20 мм димиристилформаль перегоняется в количестве 41.0 г. Выход составляет около 93% от теоретич. Продукт достаточно чист и может быть использован для последующих синтезов. Т. пл. димиристилформали $42.2\text{—}42.6^\circ$ (из ацетона).

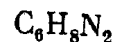
СВОЙСТВА

Димиристилформаль — бесцветные листочки со слабым запахом, устойчив на воздухе. Т. пл. $42.2\text{—}42.6^\circ$.

ПРИМЕЧАНИЕ

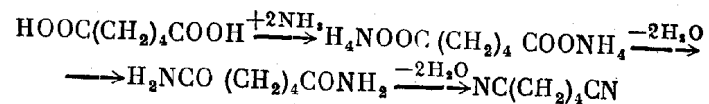
Соли алкоксиметилпиридиния получают при смешении эквимолекулярных количеств хлорметиловых эфиров и пиридина. Выход количественный.

ДИНИТРИЛ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ



М. в. 108.14

В. М. ЗОРОАСТРОВА, С. Р. РАФИКОВ,
Б. А. АРБУЗОВ



Динитрил адипиновой кислоты может быть получен:

- 1) действием цианистого калия на 1,4-дихлорбутан по Демьянову;¹
 - 2) действием водоотнимающих средств на диамид адипиновой кислоты;²
 - 3) отщеплением воды от диамида адипиновой кислоты под влиянием различных катализаторов.³
- Два первых способа позволяют получить динитрил с выходом до 70%, но их применение связано с большим расходом различных водоотнимающих средств, и полученный динитрил требует весьма трудоемкого процесса очистки от примесей. Третий способ, предлагаемый в настоящей работе, более удобен и дает более высокие выходы динитрила.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

146.2 г (1.0 моль) адипиновой кислоты (см. примечание) помещают в колбу Вюрца из стекла пирекс емкостью 250 мл, снабженную термометром и газопроводной трубкой, и нагревают на металлической бане. Как только вся кислота расплавится (при 150—155°), в нее начинают пропускать ток сухого аммиака, что сопровождается повышением температуры в колбе до 170—180° вследствие экзотермической реакции солеобразования. В дальнейшем поддерживают температуру 180° при непрерывном пропускании тока аммиака и непрерывной отгонке

воды. Реакция образования диамида продолжается 1.5—2 часа. Конец реакции образования диамида устанавливают по объему выделившейся воды, а также по прекращению отгонки воды при указанной температуре в колбе. Далее температуру в колбе доводят до 210° и по прекращении отгонки воды в колбу добавляют 5 г фосфорной кислоты. Дальнейшее нагревание продолжают на воронке Бабо или колбонагревателе. Ток аммиака при этом сильно уменьшают. До 270° продолжается отгонка воды, при 270—290° смеси динитрила и воды, а при 290—310° перегоняется основная масса динитрила. Дистиллат образует два слоя: нижний, водный, и верхний — слегка желтоватое масло с небольшой примесью белых кристаллов диамида адипиновой кислоты. Верхний слой отделяют, промывают 2 раза равными объемами 2%-ного аммиака, 1 раз 2—3%-ным раствором марганцевокислого калия и перегоняют в вакууме. Температура кипения динитрила 163—164° при 14 мм.

Водный слой вместе с первой промывной водой помещают в колбу Вюрца и упаривают досуха при атмосферном давлении. К остатку добавляют 2 г фосфорной кислоты и в тесном сухом аммиака отгоняют вначале воду, затем динитрил, как и в первый раз. Общий выход 85.5 г (80% от теоретич.).

СВОЙСТВА

Динитрил адипиновой кислоты представляет собой маслянистую бесцветную жидкость. При охлаждении до —15° затвердевает в бесцветные кристаллы с т. пл. около 0°. Т. пл. 136—137° при 2 мм, 163—164° при 14 мм, 293—294° при 750 мм; d_4^{20} 0,950, n_D^{20} 1.4400.

Хорошо растворяется в спиртах. Не растворим в воде и эфире. При нагревании со слабыми растворами минеральных кислот при 102—105° легко омыляется в адипиновую кислоту. При осторожном омылении спиртовой щелочью при 90—95° образует диамид адипиновой кислоты с т. пл. 219—220°.

ПРИМЕЧАНИЕ

Приводимая методика полностью применима для получения динитрила себадиновой кислоты.³

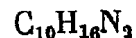
1. Н. С. Демьянов. Избранные труды. Изд-во АН СССР, 1936, стр. 17.
2. В. А. Солонина. ЖРХО 30, 606 (1898); В. В. Коршак, И. И. Пахомов. Ж. Пр. Х. 14, 632 (1941); В. А. Преображенский, А. М. Полякова, С. Р. Рафилов. ЖОХ 12, 518 (1942); Англ. пат. 530269; Ch. A. 35, 7980 (1941).
3. В. М. Зороастрова, С. Р. Рафилов, Б. А. Арбузов. Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 120.

ДИНИТРИЛ СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТЫ

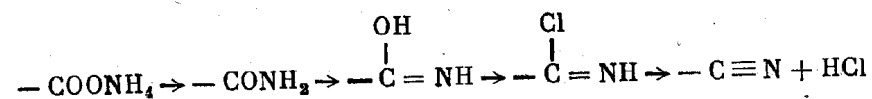
(1,8-октаметилендицианид)



М. в. 164



К. С. ТОПЧИЕВ, Л. Н. ПАВЛОВ



Динитрил себаценовой кислоты получается из себациндиамида нагреванием с отщеплением воды.¹ Описываемый ниже метод дает возможность обойтись без приготовления хлорангидрида и амида себаценовой кислоты.²

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

50 г себаценовой кислоты растворяют в 180 мл пикколиновой фракции пиридиновых оснований (т. кип. 125—155°). В полученный раствор, при охлаждении водой, пропускают сухой газообразный аммиак, пропущенный предварительно через промывную склянку с той же пикколиновой фракцией. От выпадающей аммонийной соли раствор превращается в густую кашу, поэтому лучше вести реакцию при энергичном перемешивании. Аммиак пропускают до тех пор, пока привес не достигнет 8.5 г. Затем массу перемешивают еще в течение 1 часа или оставляют на ночь. После этого (при обязательном перемешивании) массу быстро нагревают на водяной бане до 50° и приливают к ней хлорокись фосфора, при этом температура быстро возрастает до 420°. Дальнейшее приливание хлорокиси фосфора (всего 70 г) производят при энергичном охлаждении реакционной смеси холодной водой с такой скоростью, чтобы температура смеси была 110—120°. К концу приливания масса становится совершенно жидкой; ее перемешивают еще 2 часа, нагревая на масляной бане до 120—130°.

Затем дают охладиться до 70—80° и выливают в 250 мл холодной воды, охлаждая сосуд снаружи. Водный раствор, имеющий кислую реакцию, экстрагируют бензолом (3 раза по 100 мл); бензольный раствор промывают 50 мл воды, обрабатывают поташом и фильтруют. Бензол отгоняют на водяной бане. Остаток перегоняют в вакууме, причем получается около 30 г динитрила с т. кип. 195—200° при 15—20 мм. Выход около 70% от теоретич.

СВОЙСТВА

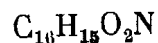
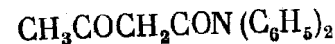
Динитрил себациновой кислоты представляет собой масло с т. кип. 199—200° при 15 мм. Восстанавливается натрием в спирте в декаметилендиамин.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Greenwalt, G. Rigby, Ch. A. 35, 36079 (1941); Zbl. 1939, I, 1061.
2. К. С. Топчиев, Л. Н. Павлов. Химико-фармацевтическая промышленность № 1, 24, 1935.

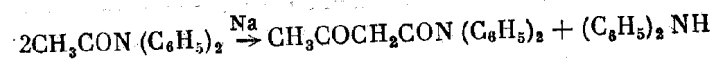
25

ДИФЕНИЛАМИД АЦЕТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ



М. в. 253.3

Г. В. ЧЕЛИНЦЕВ, Е. Д. ОСЕТРОВА,
В. М. ДУБИНИН¹⁻³



ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В 2-литровую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 23 г (1 г-атом) натриевой проволоки в 700 мл сухого бензола и затем прибавляют 422 г (2 моля) дифениламида уксусной кислоты. Смесь нагревают 3 часа на кипящей водяной бане до исчезновения натрия. От раствора коричневого цвета отгоняют 300—350 мл бензола и охлажденный остаток переливают в 5-литровую банку или колбу, куда затем добавляют промытый водой влажный эфир до обильного выпадения кристаллической массы, на что требуется около 4 л эфира.

На другой день отсасывают натриевое производное дифениламида ацетоуксусной кислоты, хорошо промывают эфиром и высушивают на воздухе. Получают 255—265 г почти бесцветного порошка. Порошок растирают в фарфоровой чашке с 600 мл 10%-ной уксусной кислоты. Выделяющееся при этом масло застывает при растирании в бесцветную хрупкую массу, которую затем отсасывают, промывают водой и высушивают в эксикаторе над серной кислотой. Выход 192—203 г (76—80% от теоретич.). Т. пл. около 75°. После кристаллизации из эфира получают 148—158 г чистого дифениламида ацетоуксусной кислоты.

СВОЙСТВА

Дифениламид ацетоуксусной кислоты — бесцветные призматические иглы с т. пл. 86—87°. Хорошо растворим в спирте; при прибавлении воды выпадает из него в виде бесцветных кристаллов.

При нагревании растворяется в разведенных щелочах, при дальнейшем нагревании происходит омыление и выделяется дифениламин.

Легко омыляется при нагревании с 18%-ной соляной кислотой, причем выпадает хлоргидрат дифениламина, а в растворе остается ацетон.

Подобно ацетоуксусному эфиру, дифениламид ацетоуксусной кислоты дает в спиртовом растворе с хлорным железом темнофиолетовую окраску.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Челинцев, Е. Д. Осетрова. ЖОХ 6, 1267 (1936).
2. Г. В. Челинцев, Б. М. Дубинин. ЖОХ 7, 2366 (1937).
3. Г. В. Челинцев, Б. М. Дубинин. Вег. 69, 2023 (1936).

26

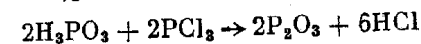
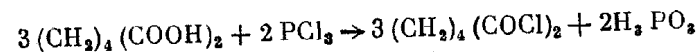
ДИХЛОРАНГИДРИД АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

(дихлорангидрид тетраметилендикарбоновой кислоты)



М. в. 183.04

В. В. КОРШАК, Г. С. КОЛЕСНИКОВ



В основу предлагаемого синтеза дихлорангидрида адипиновой кислоты положена реакция взаимодействия адипиновой кислоты с треххлористым фосфором.¹ Дихлорангидрид адипиновой кислоты может быть получен также при действии на адипиновую кислоту пятихлористым фосфором² или хлористым тиоилом,³ однако проведение реакции адипиновой кислоты с пятихлористым фосфором неудобно тем, что оба реагирующих компонента являются твердыми телами, вследствие чего их взаимодействие затрудняется. При получении дихлорангидрида адипиновой кислоты при помощи хлористого тиоида некоторое затруднение представляет отделение непрореагировавшего хлористого тиоида (который берется в избытке) от полученного дихлорангидрида адипиновой кислоты, и последний, как правило, содержит следы соединений серы.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 146 г (1 моль) сухой адипиновой кислоты и 46 г (0.33 моля) треххлористого фосфора. Смесь нагревают на водяной бане до 50—60° и, как только прекратится обиль-

ное выделение хлористого водорода, приливают при перемешивании еще 138 г (1 моль) треххлористого фосфора, поддерживая температуру водяной бани при 50—60°.

После прибавления всего количества треххлористого фосфора температуру водяной бани в течение 1—1.5 часа повышают постепенно до 90°. Реакция считается законченной, когда выделение хлористого водорода станет слабым. Содержимое колбы охлаждают, прекратив перемешивание; верхний слой сливают в колбу прибора для вакуум-перегонки. В результате вакуумной разгонки получают 128—137 г дихлорангидрида адипиновой кислоты (70—75% от теоретич.), кипящего при 128—132° (18 мм).

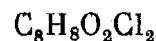
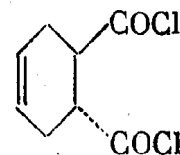
Литературные данные: ² т. кип. 130—132° при 18 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Borsche, J. Wollemann. Ber. 45, 3713 (1912).
2. L. Etaix. Ann. chim. [7], 9, 356 (1896).
3. R. Meyer, Lieb. Ann. 347, 49 (1906).

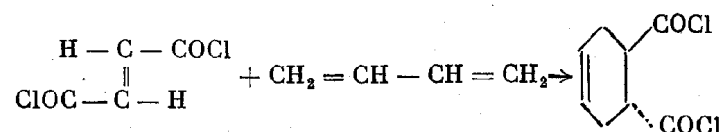
27

ДИХЛОРАНГИДРИД ТРАНС-Δ⁴-ТЕТРАГИДРОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ



М. в. 206.98

А. И. КОРОЛЕВ, В. И. МУР



Дихлорангидрид транс-Δ⁴-тетрагидрофталевой кислоты авторами настоящей работы получен впервые.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В кипящий раствор 5 г дихлорида фумаровой кислоты (примечание 1) в 50 мл сухого бензола, помещенный в прибор, описанный для транс-Δ⁴-тетрагидрофталевой кислоты (см. синтез № 46), барботируют бутadiен в течение примерно 25 час. (примечание 2). После окончания реакции раствор переводят в колбу Клязена с небольшим дефлегматором, отгоняют при атмосферном давлении бензол и остаток фракционируют в вакууме, пропуская через капилляр сухой воздух.

При 114—115° при 8 мм переходит дихлорангидрид транс-Δ⁴-тетрагидрофталевой кислоты. Выход 3.5 г (58% от теоретич.).

СВОЙСТВА

Дихлорангидрид транс-Δ⁴-тетрагидрофталевой кислоты бесцветная, прозрачная жидкость с острым, характерным для хлорангидридов запахом.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Дихлорангидрид фумаровой кислоты получают по методу Ауверса и Шидта.¹

2. Конец реакции контролируют периодическим отбором проб. Реакцию считают законченной, если проба после омыления горячей водой дает кислоту, полностью плавящуюся при нагревании в капилляре до 170°.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Auwers, M. Schidt. Ber. 46, 480 (1913).

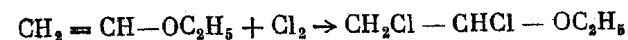
28

α,β -ДИХЛОРДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР



М. в. 143.02

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ



α,β -Дихлордиэтиловый эфир может быть легко получен присоединением хлора к винилэтиловому эфиру.

В литературе известен и другой способ получения дихлордиэтилового эфира, который заключается в хлорировании диэтилового эфира. Реакцию проводят либо при охлаждении,^{1, 2} либо при температуре кипения диэтилового эфира.^{3, 4} Однако при хлорировании эфир может внезапно вспыхнуть, поэтому проведение реакции в большом масштабе становится опасным. Кроме того, в этом процессе образуется большое количество побочных продуктов, что сильно снижает выход α,β -дихлордиэтилового эфира и затрудняет выделение его в чистом виде.

Разработанный авторами метод синтеза α,β -дихлордиэтилового эфира на основе реакции присоединения хлора к винилэтиловому эфиру является вполне безопасным и позволяет синтезировать достаточно чистое вещество.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Реакцию присоединения хлора к винилэтиловому эфиру проводят, в основном, в условиях, описанных ниже (см. синтез α,β -дихлорэтилметилового эфира). Видоизменения указанного способа связаны с тем, что в отличие от винилметилового эфира винилэтиловый является жидким веществом. Поэтому реакцию проводят в трехгорлой колбе, снабженной трехгоргим

форштоссом с затвором (примечание 1) и механической мешалкой, обратным холодильником, термометром, доходящим до дна колбы, и капельной воронкой (примечание 2). Так как реакция сильно экзотермична и при проведении ее без особых предосторожностей почти всегда сопровождается полимеризацией исходного винилового эфира, то рекомендуется проводить процесс следующим образом.

В небольшую порцию винилэтилового эфира (30—50 г), охлажденного до $+3^\circ$, пропускают медленный ток сухого хлора при энергичном перемешивании. Через 5—7 мин. температура реакционной массы начинает быстро повышаться. Регулированием скорости подачи хлора, энергичным перемешиванием реакционной массы и применением внешнего охлаждения (смесь лед — соль) поддерживают температуру в пределах $25—30^\circ$.

После того как хлорируемая жидкость окрашивается в зеленовато-желтый цвет (обычно через 30—40 мин. после начала опыта), в реакционную колбу из капельной воронки прибавляют свежие порции винилового эфира и увеличивают скорость подачи хлора. На этой стадии удается поддерживать температуру реакционной массы при $+30^\circ$ при очень быстром токе хлора.

Присоединение хлора к 189 г (2.6 моля) винилэтилового эфира заканчивается за 5 час. Конец реакции устанавливают по прекращению саморазогревания реакционной массы и появлению зеленовато-желтой окраски. Избыток хлора удаляют продуванием тока сухого воздуха или углекислого газа, после чего реакционную массу подвергают фракционированию в вакууме.

После трехкратной перегонки выделяют 206 г α,β -дихлордиэтилового эфира (т. кип. $49—51^\circ$ при 25 мм), что составляет 55% от теоретич. В качестве побочного продукта при этом получают 15 г α,β,β -трихлордиэтилового эфира (т. кип. $51—52^\circ$ при 5 мм, d_4^{20} 1.3195, n_D^{20} 1.4630).

Литературные данные для α,β,β -трихлордиэтилового эфира:⁵ т. кип. $170—175^\circ$, т. кип. $89—90^\circ$ при 20 мм, d^{14} 1.3303.

Т. кип. α,β -дихлордиэтилового эфира $42.5—43.5$ при 12 мм, d_4^{20} 1.1370, n_D^{20} 1.4435. MR_D 32.71. $C_4H_8OCl_2$. Вычислено MR_D 32.04.

Литературные данные: т. кип. $140—147^\circ$,¹ $65—68^\circ$ при 50 мм;³ d^{13} 1.174.¹

Химические свойства и методы анализа α,β -дихлордиэтилового эфира аналогичны таковым для α,β -дихлорэтилметилового (см. ниже при синтезе α,β -дихлорэтилметилового эфира).

* * *

Описанным выше способом могут быть получены:⁶

1) α,β -дихлорэтилизопропиловый эфир $CH_2Cl-CHCl-OC_3H_7$; м. в. 157, т. кип. $46.3—46.5^\circ$ при 15 мм, d_4^{20} 1.1235, n_D^{20} 1.4430. MR_D 37.07. $C_5H_{10}OCl_2$. Вычислено MR_D 36.66. Выход — 43% от теоретич. Продолжительность реакции 5.5 часа.

2) α,β -дихлорэтилбутиловый эфир $CH_2Cl-CHCl-OC_4H_9$; м. в. 171.0, т. кип. 50° при 6 мм, d_4^{20} 1.1024, n_D^{20} 1.4473. MR_D 41.47. $C_6H_{12}OCl_2$. Вычислено MR_D 41.28. Выход — 71% от теоретич. Продолжительность реакции $1\frac{3}{4}$ часа.

3) α,β -дихлорэтилизопамиловый эфир $CH_2Cl-CHCl-OC_5H_{11}$; м. в. 185.10, т. кип. 81° при 16 мм, d_4^{20} 1.0716, n_D^{20} 1.4450. MR_D 45.91. $C_7H_{14}OCl_2$. Вычислено MR_D 45.90. Выход — 52% от теоретич. Продолжительность реакции 2 часа.

Химические свойства и методы анализа перечисленных выше α,β -дихлорэтилалкиловых эфиров аналогичны таковым для α,β -дихлорэтилметилового эфира (см. синтез № 29). С повышением молекулярного веса дихлорэтилалкиловых эфиров устойчивость их возрастает.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. В затвор вместо ртути наливают вазелиновое масло во избежание образования сулемы.
2. Отводная трубка капельной воронки должна быть широкой. В про-

ивном случае она заполняется полимером винилэтилового эфира, что препятствует поступлению исходного эфира в реакционную массу.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Lieben. Lieb. Ann. 111, 121 (1859).
2. E. Wildman, G. Gray. J. Am. Chem. Soc. 41, 1122 (1919).
3. А. Н. Пудовик. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 529.
4. И. Я. Постовский, В. И. Хмелевский, Н. П. Беднягина. Ж. Пр. Х. 17, 65 (1944).
5. V. Oddo, E. Mameli. Gazz. 33, 11, 380 (1904).
6. М. Ф. Шостаковский, Ю. Б. Каган, Ф. П. Сидельковская. ЖОХ 17, 957 (1947); Ф. П. Сидельковская. Исследование в области синтеза и превращений α, β -дихлорэтилалкиловых эфиров. Канд. дисс. ИОХ АН СССР, М., 1949.

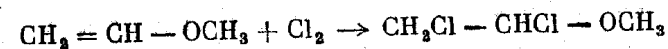
29

α, β -ДИХЛОРЭТИЛМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР



М. в. 129.0

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ



α, β -Дихлорэтилметиловый эфир получен авторами впервые. Исходными веществами для его синтеза являются хлор и винилметиловый эфир, представляющий собой в обычных условиях бесцветное газообразное вещество (т. кип. 6—6.5°). Применяемый хлор должен быть, по возможности, свободен от хлористого водорода, так как последний энергично взаимодействует с виниловыми эфирами, вызывая многие побочные процессы (присоединение, полимеризация) (примечание 1).

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Реакцию присоединения хлора к винилметилому эфиру проводят в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, термометром и двумя трубками для введения хлора и газообразного винилметилового эфира (примечание 2). Верхний конец обратного холодильника соединяют с хлоркальциевой трубкой (примечание 3), а затем со склянкой Тищенко, содержащей раствор щелочи или соды для поглощения избыточного хлора.

В колбу, погруженную в охлаждающую смесь (лед — соль), вводят одновременно газообразный винилметиловый эфир и хлор, высушенный серной кислотой. При этом происходит резкое повышение температуры. Внешнее охлаждение реакционной массы и регулирование скорости подачи компонентов позволяют поддерживать температуру в пределах 25—30°. Во избежание процесса полимеризации и значительных потерь исходного винилметилового эфира необходимо строго следить

а тем, чтобы температура реакционной массы не превышала указанных пределов.

После введения компонентов в реакцию очень скоро наблюдается появление на стенках колбы жидкого α, β -дихлорэтилметилового эфира, количество которого постепенно увеличивается. Для проведения реакции присоединения хлора к 29 г (0.5 моля) винилметилового эфира требуется около 5 час. В конце реакционная масса приобретает зеленовато-желтый цвет вследствие растворения в ней некоторого количества хлора. Избыточный хлор удаляют из системы продуванием тока сухого воздуха или углекислого газа, после чего реакционную смесь подвергают фракционированной перегонке в вакууме (примечание 2). После трехкратного фракционирования получают 20 г α, β -дихлорэтилметилового эфира с т. кип. 28—30° (15 мм), что составляет 30% от теоретич. В качестве побочного продукта при этом получают 17 г α, β, β -трихлорэтилметилового эфира (т. кип. 53—56° (11 мм), d_4^{20} 1.4210, n_D^{20} 1.4722).

СВОЙСТВА

Т. кип. α, β -дихлорэтилметилового эфира 123—124° (с небольшим осмолением), 29—30° (15 мм), d_4^{20} 1.2317, n_D^{20} 1.4480. MR_D 27.94. $C_3H_6OCl_2$. Вычислено MR_D 27.94.

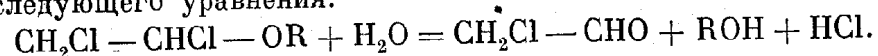
α, β -Дихлорэтилметильовый эфир — бесцветная жидкость с очень острым запахом, на воздухе дымит, при хранении разлагается. Поэтому для определения констант этого соединения необходимо пользоваться свежеперегнанными образцами.

α, β -Дихлорэтилметильовый эфир, как и остальные α, β -дихлорэтилалкиловые эфиры, ^{1,2} легко гидролизуетсa водой с образованием слезоточивого хлорацетальдегида, спирта и хлористого водорода. С водным раствором азотнокислого серебра α, β -дихлорэтилалкиловые эфиры моментально образуют осадок хлористого серебра. С фуксинсернистой кислотой они дают розовое окрашивание, быстро переходящее в фиолетовое. С 2,4-динитрофенилгидразином в солянокислом растворе α, β -дихлорэтилалкиловые эфиры образуют желтые кристаллы 2,4-динитрофенилгидразона хлорацетальдегида: т. пл. 157—158° (из спирта).

α, β -Дихлорэтилалкиловые эфиры — чрезвычайно реакционноспособные вещества и могут быть использованы в различных синтезах.

Наиболее характерным свойством этих соединений является исключительно высокая подвижность α -атома хлора и высокая склонность его к реакциям обмена на другие атомы и группы. При нагревании α, β -дихлорэтилалкиловых эфиров с третичными жирноароматическими аминами ^{1,2} (диметил-, диэтиланилин) отщепляется молекула хлористого водорода с образованием β -хлорзамещенных виниловых эфиров общего строения $CHCl = CH - OR$.

Удобным аналитическим методом количественного определения α, β -дихлорэтилалкиловых эфиров является титрование навески этих соединений (в водной среде) раствором щелочи или азотнокислого серебра. Расчет производят на основании следующего уравнения:



Указанный метод титрования позволяет достаточно легко и быстро определить степень чистоты полученных α, β -дихлорэтилалкиловых эфиров. Дихлорэфиры, синтезированные авто-рами, содержали не более чем 2% примесей.

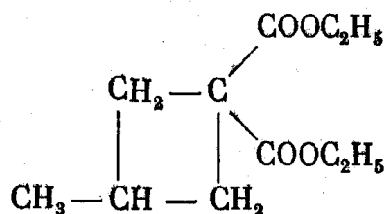
ПРИМЕЧАНИЯ

1. Рекомендуется пользоваться хлором из баллонов. Такой хлор обычно содержит очень мало хлористого водорода.
2. Ввиду того что хлор сильно разъедает пробки, желательно все процессы проводить в приборах, части которых соединены на шлифах. При отсутствии прибора на шлифах следует пользоваться резиновыми пробками, густо смазанными вазелином (за исключением процессов разгонки).
3. Процесс присоединения хлора к винилалкиловым эфирам проводится в отсутствие влаги, так как последняя легко гидролизует синтезируемые дихлорэтилалкиловые эфиры.

ЛИТЕРАТУРА

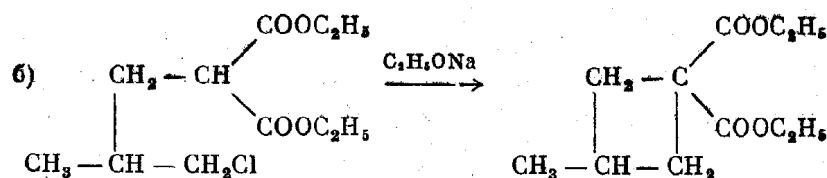
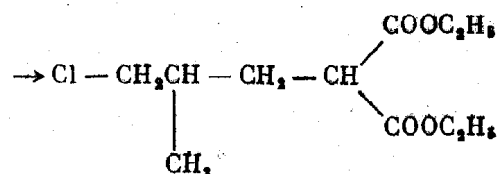
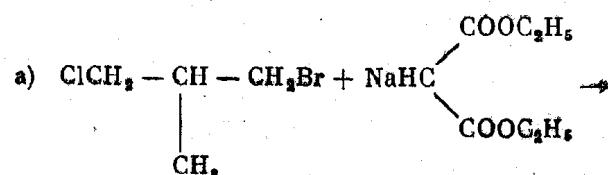
1. М. Ф. Шостаковский, Ю. Б. Каган, Ф. П. Сидельковская. ЖОХ 17, 257 (1947).
2. Ф. П. Сидельковская. Исследование в области синтеза и превращений α, β -дихлорэтилалкиловых эфиров. Канд. дисс. ИОХ АН СССР, М., 1949.

ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР 1-МЕТИЛЦИКЛОБУТАН-3,3-ДИ- КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

C₁₁H₁₈O₄

М. в. 214.25

Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. Ю. ЛУКИНА



Диэтиловый эфир 1-метилциклобутан-3,3-дикарбоновой кислоты получен авторами впервые.

Для синтеза в основном применяется методика получения диэтилового эфира циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты.¹

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

1. Получение диэтилового эфира γ-хлоризобутилмалоновой кислоты

В 2-литровую круглодонную колбу с обратным холодильником, присоединенным при помощи двурогого форштосса, помещают 320 мл абсолютного спирта. Через свободный рог форштосса, по возможности быстро, прибавляют 23 г металлического натрия. При этом полезно частое энергичное встряхивание колбы.

К полученному алкоголяту, из капельной воронки, вставленной во второе отверстие форштосса, быстрой струей приливают 480 г (3 г-моля) свежеперегнанного малонового эфира и затем прибавляют медленно, по каплям, 172 г (1 г-моль) 1-хлор-2-метил-3-бромпропана (т. кип. 49—50° при 15 мм, d_4^{20} 1.4845, n_D^{20} 1.4820).

При этом смесь сильно разогревается.

По окончании приливания смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 5 час. Затем обратный холодильник заменяют прямым, отгоняют 200 мл спирта, а остаток выливают в воду, подкисленную соляной кислотой (1:5). Маслянистый слой отделяют, а водный 3—4 раза экстрагируется эфиром. Эфирные вытяжки, соединенные с первоначально отделенным маслянистым слоем, сушат сульфатом магния, отгоняют эфир и перегоняют в вакууме, собирая следующие фракции:

1) До 95° (17 мм)	86 г
2) 95—110° (17 мм)	276.8 г
3) 145—150° (17 мм)	175.7 г
4) Остаток	10 г

1-я фракция после вторичной перегонки дает 23 г исходного 1-хлор-2-метил-3-бромпропана с т. кип. 55—60° при 22 мм.

2-я фракция представляет собой не вошедший в реакцию малоновый эфир.

Фракция 145—150° при 17 мм представляет собой диэтиловый эфир γ-хлоризобутилмалоновой кислоты, выход его составляет 81% от теоретич., считая на хлорбромид, вошедший в реакцию.

Т. кип. диэтилового эфира γ -хлоризобутилмалоновой кислоты 148° при 14 мм, d_4^{20} 1.0936, n_D^{20} 1.4455. MR_D 61.05. $C_{11}H_{19}O_4Cl$. Вычислено MR_D 61.17.

2. Получение диэтилового эфира 1-метилциклобутан-3,3-дикарбоновой кислоты

Реакцию проводят в приборе, описанном выше, но в колбе меньшего объема (1—1.5 л).

Из 300 мл абсолютного спирта и 30 г металлического натрия готовят алкоголь так же, как и в предыдущей стадии. К нему быстро прибавляют 326 г (1.3 г-моля) диэтилового эфира γ -хлоризобутилмалоновой кислоты. Раствор мутнеет, и выпадает осадок хлористого натрия. Смесь кипятят на водяной бане в течение 4 час., после чего спирт отгоняют. Смесь выливают в подкисленную соляной кислотой воду и обрабатывают так же, как и в первой стадии синтеза.

После отгонки эфира вещество разгоняют в вакууме, собирая фракцию $118—125^\circ$ при 15 мм, представляющую собой диэтиловый эфир 1-метилциклобутан-3,3-дикарбоновой кислоты. Выход 210.6 г, что составляет 66.2% от теоретич., считая на вошедший в реакцию 1-хлор-2-метил-3-бромпропан, или 82.8%, считая на диэтиловый эфир γ -хлоризобутилмалоновой кислоты.

СВОЙСТВА

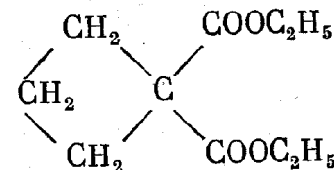
Вторично перегнанный диэтиловый эфир 1-метилциклобутан-3,3-дикарбоновой кислоты имеет следующие константы: т. кип. $108.5—110^\circ$ при 11 мм, d_4^{20} 1.0168, n_D^{20} 1.4326. MR_D 54.69. $C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено MR_D 54.10.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Гольмов, Б. А. Казанский. ДАН СССР 33, 37 (1941).
2. L. Burgin, G. Naegle, F. Rust. Ind. Eng. Chem. 33, 385 (1941).

31

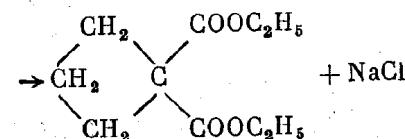
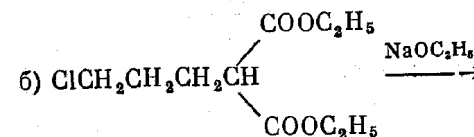
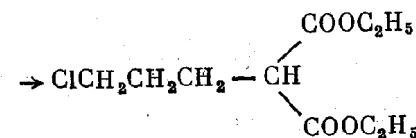
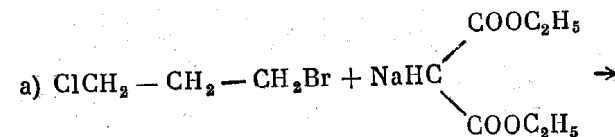
ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ЦИКЛОБУТАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



$C_{10}H_{16}O_4$

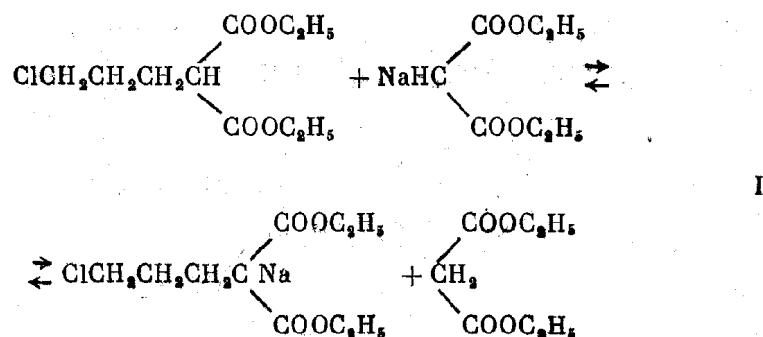
М. в. 200.23

В. П. ГОЛЬМОВ, Б. А. КАЗАНСКИЙ

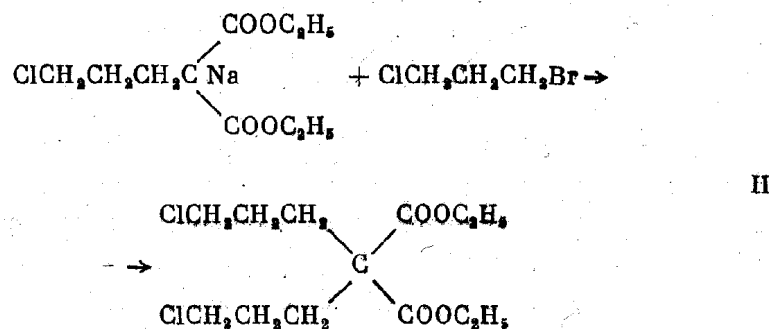


Этиловый эфир циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты был впервые получен Перкиным мл.¹ действием дибромтриметилен на натриевое производное малонового эфира с выходом 24% от теоретич. Существенное улучшение способа Перкина было сделано Кижнером,² заменившим дибромтриметилен хлорбромтриметиленом и проводившим реакцию в две стадии

(без выделения промежуточных продуктов), вводя в реакцию этилат натрия в два приема. Таким путем выход циклобутан-1,1-дикарбонового эфира удалось повысить до 40%. В последующих работах ³⁻⁵ в способ Перкина вводились некоторые изменения, но выход циклобутан-1,1-дикарбонового эфира оставался прежним. Гольмов и Казанский⁶ предложили вести реакцию в две стадии. Сначала из 1 моля хлорбромтриметилена и 1 моля натриймалонового эфира в присутствии 2 молей малонового эфира получается γ -хлорпропилмалоновый эфир, который выделяется отгонкой из смеси с выходом 78.4% от теоретич. Избыток в 2 моля малонового эфира берется из следующих соображений. По мере образования γ -хлорпропилмалонового эфира между ним и невошедшим еще в реакцию натриймалоновым эфиром возможна обратимая реакция



Образующийся при этом γ -хлорпропилнатриймалоновый эфир может далее взаимодействовать с непрореагировавшим еще хлорбромтриметиленом с образованием ди- $[\gamma$ -хлорпропил]-малонового эфира



Благодаря этому часть хлорбромтриметилена расходуется непроизводительно. Избыток свободного малонового эфира сдвигает равновесие в реакции (I) влево, и, следовательно, реакция (II), которая главным образом и снижает в дальнейшем выход циклобутандикарбонового эфира, почти не имеет места.

Выделенный γ -хлорпропилмалоновый эфир циклизуется в присутствии эквимолекулярного количества алкоголята натрия и с выходом 77% от теоретич. образует этиловый эфир циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты. Выход его на исходный хлорбромтриметилен составляет таким образом 60% от теоретич., т. е. в полтора раза больше, чем по способу Кижнера.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

1. Получение диэтилового эфира γ -хлорпропилмалоновой кислоты

В литровой круглодонной колбе, снабженной капельной воронкой и обратным холодильником, готовят алкогольат натрия из 14.6 г натрия (0.63 г-атома) и 200 мл абсолютного спирта. К алкогольату приливают 300 г (1.87 г-моля) свежеперегнанного малонового эфира, а затем медленно 100 г (0.63 г-моля) хлорбромтриметилена; при этом смесь сильно разогревается и выпадает осадок бромистого натрия. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 5 час., затем, заменив обратный холодильник нисходящим, отгоняют 150 мл спирта, а остаток смешивают с водой (500 мл), подкисленной соляной кислотой (5 объемов воды: 1 объем HCl). Маслянистый слой отделяют, а водный 3—4 раза экстрагируют эфиром. Эфирный раствор соединяют с отделенным слоем и сушат прокаленным сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Вначале отгоняется хлорбромтриметилен (6—7% от взятого в работу), затем малоновый эфир (95—97% от взятого избытка) и, наконец, эфир γ -хлорпропилмалоновой кислоты (77—79% от теоретич.). Последний собирается в пределах 131—138° при 6 мм. Т. кип. чистого эфира γ -хлорпропилмалоновой кислоты 136° при 5 мм, d_4^{21} 1.101, n_D^{21} 1.4434. MR_D 56.53. $C_{10}H_{17}O_4Cl$. Вычислено MR_D 56.56.

2. Получение диэтилового эфира циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты из эфира γ -хлорпропилмалоновой кислоты

К раствору алкоголята натрия, приготовленному из 47 г (2 г-атома) металлического натрия и 500 мл абсолютного спирта, сразу прибавляют 473 г (2 г моля) эфира γ -хлорпропилмалоновой кислоты. В течение 4 час. смесь кипятят на водяной бане с нисходящим холодильником, причем отгоняется 400 мл спирта. К охлажденному остатку добавляют 600 мл подкисленной соляной кислотой воды и продукт реакции дважды извлекают эфиром. Эфирную вытяжку сушат прокаленным сернокислым магнием, эфир отгоняют и эфир циклобутандикарбоновой кислоты перегоняют в вакууме, собирая фракцию 94—97° при 5 мм (см. примечание). Выход 308.7 г (77.1% от теоретич.). Выход эфира циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты, считая на взятый в первую стадию реакции хлорбром-триметилен, составляет 60% от теоретич.

СВОЙСТВА

d_4^{21} 1.0449, n_D^{21} 1.4356. MR_D 50.00. $C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено MR_D 49.49.

ПРИМЕЧАНИЕ

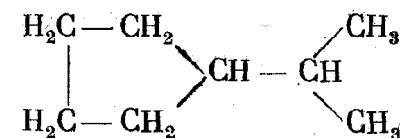
Разгонкой вышекипящих фракций можно выделить 25—27 г эфира γ -хлорпропилмалоновой кислоты (5.5% от взятого количества).

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Perkin jun. J. Chem. Soc. 65, 580 (1894).
2. Н. М. Кижнер. ЖРХО 37, 507 (1905).
3. A. Dox, R. Ioder. J. Am. Chem. Soc. 43, 680 (1921).
4. Н. Д. Зелинский, И. Ф. Гутт. Бер. 40, 4744 (1907).
5. J. Wibaut. Rec. trav. chim. 58, 335 (1939).
6. В. П. Гольмов, Б. А. Казанский. ДАН СССР 33, 37 (1941).

32

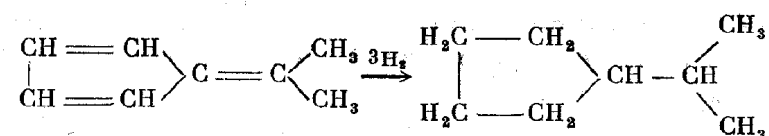
ИЗОПРОПИЛЦИКЛОПЕНТАН



C_8H_{16}

М. в. 112.21

Б. А. КАЗАНСКИЙ, Е. М. ТЕРЕНТЬЕВА



Обычный метод получения однозамещенных циклопентанов с разветвленной боковой цепью, т. е. синтез их из циклопентанона и соответствующего магнийгалоидаalkила через третичный спирт и непредельный углеводород, не дает удовлетворительных результатов.

Меервейн¹ наблюдал, что синтез 1-изопропилциклопентанола-1, по Гриньяру, проходит с весьма плохим выходом и приводит к недостаточно чистому продукту. Аналогичные наблюдения неоднократно делались в лаборатории Зелинского.²

В 1936 г. Казанский, Платэ и Гнатенко³ гидрировали диметил-, метилэтил-, диэтил- и дифенилфульвены в различных условиях и получали углеводороды с выходами, не превышающими 50% от теоретич. Позднее многие исследователи также гидрировали фульвены в циклопентановые углеводороды,⁴⁻⁷ однако выход в большинстве случаев также не превышал 50%.

В отличие от предыдущих методов в предлагаемом методе гидрирование проводят в автоклаве на холоду с никелем, приготовленным по Ренею. Гидрирование на холоду уменьшает полимеризацию фульвенов и благодаря этому увеличивает выход до 90—95% от теоретич.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

100 г свежеперегнанного, полученного по Тиле⁸ из циклопентадиена и ацетона, диметилфульвена, с т. кип. 45—47° при 12 мм (см. примечание), растворяют в равном по объему количестве спирта и помещают во вращающийся автоклав емкостью 0.5 л. Прибавляют никель, приготовленный по способу Ренёя,⁹ в количестве 10% от веса фульвена и создают давление водорода в 40—50 ат.

Гидрирование проводят при обыкновенной температуре. Давление водорода быстро падает, так что через каждые 30—40 мин. (в зависимости от активности катализатора) водород вводят снова до тех пор, пока его быстрое поглощение не прекращается (5—6 раз). После того как пройдет быстрое поглощение водорода, автоклав под давлением водорода можно оставить на ночь и на следующий день для исчерпывающего гидрирования вращать еще 5—6 час.

По окончании гидрирования спиртовой раствор углеводорода отфильтровывают от катализатора и разбавляют водой. Углеводородный слой повторно обрабатывают водой для удаления спирта до прекращения уменьшения объема, освобождают от остатков непредельных соединений взбалтыванием с равным объемом крепкой серной кислоты (уд. в. 1.84) в течение 20—30 мин., промывают 10%-ным раствором соды, затем водой, сушат хлористым кальцием и перегоняют над металлическим натрием на колонке.

Т. кип. 125—125.9° при 740 мм, d_4^{20} 0.7787, n_D^{20} 1.4282.

* * *

По этому методу можно получить вторичный бутилциклопентан и 2-циклопентилпентан из соответствующих фульвенов (метилэтилфульвена, метилпропилфульвена), которые также можно синтезировать по Тиле. Условия получения и метод выделения вторичного бутилциклопентана и 2-циклопентилпентана те же, что и при приготовлении изопропилциклопентана. Другие однозамещенные гомологи циклопентана с разветвленной боковой цепью также могут быть получены этим методом.

Углеводород	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Исходный фульвен	Исходный кетон	Автор
Изопропилциклопентан	123—124 при 731.6 мм	1.4273 (18°)	0.7785 (18°)	Диметилфульвен	Ацетон	Казанский, Платэ, Гнатенко ³ Настоящая работа
Вторичный бутилциклопентан	125.5—125.9 при 740 мм	1.4282	0.7787	Метилэтилфульвен	Метилэтилкетон	Казанский, Платэ, Гнатенко ³ Настоящая работа
2-циклопентилпентан	152.5—153.5	1.4370 (18°)	0.7971 (18°)			Гальперн ⁷ Пинес ⁵ Настоящая работа
	152.5—153.6	1.4375	0.7974			
	174—176	1.4400—1.4420	0.80172			
	177.5	1.4438	0.8099			
	174—176	1.4460	0.8105			

Физические свойства углеводородов, полученных нами из фульвенов, приведены в таблице и сравнены с данными других авторов.

ПРИМЕЧАНИЕ

При выполнении этого синтеза необходимо обращать особое внимание на чистоту фульвена. Фульвен должен быть собран в пределах двух градусов, тотчас же после перегонки загружен в автоклав и прогидрирован до прекращения быстрого поглощения водорода, после чего может быть оставлен в автоклаве на ночь.

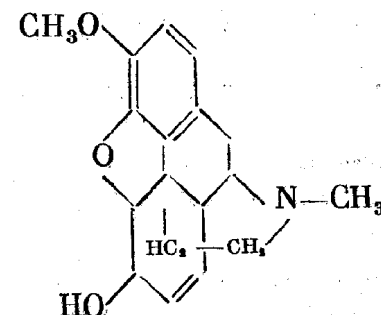
ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Meerwein. Lieb. Ann. 405, 156 (1914).
2. Неопубликованные наблюдения А. М. Рубинштейна, Е. М. Тарасовой, Б. А. Казанского и А. Ф. Платэ.
3. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, К. М. Гнатенко. ЖОХ 6, 1593 (1936).
4. Б. А. Казанский, Г. Т. Татевосян, ЖОХ 8, 1428 (1938); Б. А. Казанский, Г. Т. Татевосян. ЖОХ 9, 2248 (1939).
5. H. Pines. J. Am. Chem. Soc. 61, 1076 (1939).
6. G. Grane, C. Boord, A. Henne. J. Am. Chem. Soc. 67, 1237 (1945).
7. Г. Д. Гальперн. Изв. АН СССР, ОХН, 1943, № 5, 397.
8. J. Thiele. Ber. 33, 671 (1900).
9. M. Raney. Ам. пат. 1628190 (1927), L. Covert, H. Adkins. J. Am. Chem. Soc. 54, 4116 (1932); Organic Syntheses 21, 15, N. Y., 1941.

33

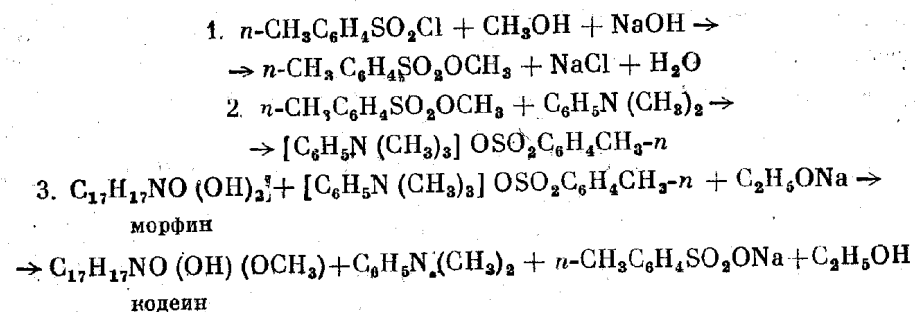
КОДЕИН

(метилморфин)



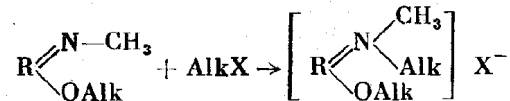
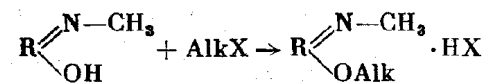
М. в. 317.28

В. М. РОДИОНОВ, Д. А. ШАПОШНИКОВ



Поскольку кодеин является метиловым эфиром морфина по фенольному гидроксилу, он может быть получен метилированием морфина обычными способами, употребляемыми для метилирования фенолов: при помощи диметилсульфата, диазометана, метиловых эфиров арилсульфокислот и т. д. Однако все эти методы дают плохие результаты. Причина этого заключается в присутствии в молекуле морфина одновременно фенольного гидроксила и третичноаминной группировки $\text{N}-\text{CH}_3$.

Все обычные алкилирующие средства наряду с нормальным продуктом алкилирования дают четвертичные соли по азоту



Это уменьшает выход нормального продукта алкилирования и сильно загрязняет его, так как последующая обработка щелочью, необходимая для выделения свободного основания, в то же время вызывает гофмановский распад этой четвертичной соли.

В 1925 г. Родионову¹ удалось обойти эти трудности посредством метилирования четвертичными основаниями, получаемыми из продуктов присоединения арилсульфокислот к диметиланилину, что и описано в данной методике.

Близким методом является метилирование морфина четвертичным основанием из продукта присоединения хлористого метила к диметиланилину.² Однако этот метод представляет очень трудоемкую операцию, требующую применения эмалированного автоклава с мешалкой и высоких давлений.

О П И С А Н И Е С И Н Т Е З А

1. Метиловый эфир *n*-толуолсульфокислоты

Продажный *n*-толуолсульфохлорид расплавляют в фарфоровой чашке и промывают несколько раз теплой водой при перемешивании. Затем тщательно удаляют остатки воды и 100 г (0.53 моля) очищенного таким образом хлорангидрида смешивают в стакане на 300 см³ с 45 г (1.40 моля) метилового спирта. Смесь охлаждают до -5° и при постоянном перемешивании стеклянной палочкой или термометром медленно приливают из капельной воронки 40%-ный раствор едкого натра. Температура реакционной смеси не должна превышать 10—15°. Прибавление продолжают до ясно щелочной реакции на тиазоловую или куркумовую бумажку. Затем реакционную смесь переливают в делительную воронку, в

которой находится 200 мл ледяной воды; смесь взбалтывают, дают отстояться несколько минут, отделяют сырой эфир и промывают еще два раза ледяной водой.

Промытый эфир *n*-толуолсульфокислоты растворяют в эфире и сушат в течение суток безводным сульфатом натрия. Высушенный раствор фильтруют и эфир отгоняют, однако не до конца. Полученный концентрированный раствор оставляют кристаллизоваться при 5—10°. Выпавшие кристаллы хорошо отсасывают. В таком виде эфир пригоден для метилирования. Выход 78—83 г (80—85% от теоретич.).

2. Метилтолуолсульфонат диметиланилина

186 г (1 моль) метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты (см. примечание) и 121 г (1 моль) диметиланилина осторожно нагревают на водяной бане до наступления экзотермической реакции. Смесь очень быстро разогревается, иногда даже бурно вскипает и затвердевает в белую кристаллическую массу. Полученный продукт реакции (если он готовится из чистых исходных материалов) совершенно чист, плавится при 160—161° и без предварительной очистки пригоден для метилирования. Он почти нерастворим в бензоле, трудно—в эфире и хорошо растворим в спирте и горячей воде. Выход количественный.

3. Кодеин

Растворяют при охлаждении 4.5 (0.19 г-атома) металлического натрия в 45 мл спирта и к полученному раствору этилата натрия прибавляют раствор 58 г (0.15 моля) метилтолуолсульфоната диметиланилина в 130 мл спирта. Немедленно выпадает труднорастворимая в спирте натриевая соль *n*-толуолсульфокислоты, которую отсасывают на бюхнеровской воронке; осадок промывают небольшим количеством спирта. К прозрачному фильтрату, который является раствором гидрата окиси триметилфениламмония [C₆H₅N(CH₃)₃] OH, прибавляют в виде порошка 40 г (0.13 моля) возможно чистого основания морфина, который почти нацело растворяется при этих условиях.

Полученную смесь нагревают с прямым холодильником на масляной бане для отгонки спирта. Температуру медленно поднимают до 110° и держат затем при 110—115° в течение 45—60 мин. Затем смесь подкисляют 15%-ной уксусной кислотой (до кислой реакции на лакмус) и отгоняют с паром. Остаток в колбе после охлаждения подщелачивают значительным избытком 20%-ного раствора едкого натра, причем кодеин выпадает в виде густого, быстро застывающего масла. Выход 24 г. Маточный раствор извлекают бензолом, после отгонки которого получают еще около 6 г кодеина. Щелочной раствор после выделения кодеина содержит 9—10 г морфина. Его подкисляют соляной кислотой, а затем осаждают морфин осторожным добавлением из капельной воронки 5%-ного аммиака до остающегося красного окрашивания на фенолфталеин. Этот момент необходимо уловить точно, так как избыток аммиака растворяет значительное количество морфина.

Общий выход кодеина, считая на вошедший в реакцию морфин (31 г), составляет почти 90% от теоретич.

СВОЙСТВА³

Кодеин кристаллизуется из воды в виде бесцветных кристаллов, содержащих одну молекулу кристаллизационной воды, которую он теряет при 100°.

Из сухого эфира или бензола кодеин кристаллизуется в безводной форме и имеет т. пл. 155°. Оптически активен: $[\alpha]_D = -137.7^\circ$ (спирт) или -111.5° (хлороформ).

Кодеин умеренно растворим в воде (1 ч. в 120 ч. при 25°, 1 ч. в 59 ч. при 80°) или аммиачном растворе (1 ч. в 68 ч. при 15.5°), более растворим в эфире (1 ч. в 75 ч. при 15.5° или в 50 ч. при 25°), легко растворим в спирте (1 ч. в 2 ч. при 25°, 1 ч. в 0.92 ч. при 60°) или хлороформе (1 ч. в 0.5 ч. при 25°). Отличается от морфина хорошей растворимостью в холодном бензоле (1 ч. в 13 ч.) и малой растворимостью в водных растворах гидроокисей щелочных металлов. Кодеин — сильное основание, дающее соли с одним эквивалентом кислоты. Последние нейтральны на лакмус и метиловый оранжевый.

Хлоргидрат $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ — иглы, растворим в воде, $[\alpha]_D^{22.5} = -108.2^\circ$ (вода); т. пл. 264°, соль выветривается на

воздухе и теряет воду полностью при 120°. Сульфат $(C_{18}H_{21}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$ — призмы, т. пл. 278° (с разложением); $[\alpha]_D^{15} = -101.2^\circ$ (вода).

Т. пл. пикрата 196—197° (из 50%-ного спирта). В отличие от морфина кодеин не дает окрашивания с раствором $FeCl_3$ и образует желтый, а не красноватый раствор с азотной кислотой.

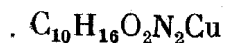
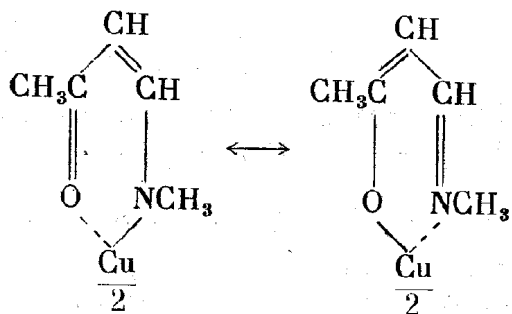
ПРИМЕЧАНИЕ

Метиловый эфир *n*-толуолсульфокислоты может быть заменен эфиром бензолсульфокислоты без снижения выходов.

ЛИТЕРАТУРА

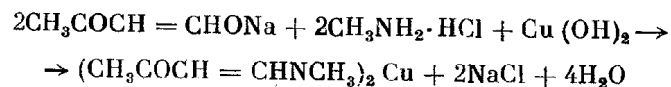
1. В. М. Родионов. Bull. Soc. chim. [4], 39, 305—325 (1926).
2. Ю. Швицер. Производство химико-фармацевтических препаратов, стр. 387. ОНТИ, М.—Л., 1934.
3. Т. Ненгу. The plant alkaloids. 3d Ed. 1939, 218; Фармацевтические препараты, стр. 192—197. Сборник, ОНТИ, М.—Л., 1934.

МЕДНЫЙ КОМПЛЕКС МЕТИЛАМИНОМЕТИЛЕНАЦЕТОНА



М. в. 259.79

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. Г. МАКАРОВА,
И. А. СОЛОВЬЕВА



Медный комплекс метиламинометиленацетона, по данным авторов, может быть получен смешением метиламинометиленацетона с сухим гидратом окиси меди (выход количественный) и при нагревании водного раствора медной соли оксиметиленацетона с солянокислым раствором метиламина и щелочью (выход около 60 %). Нижеописанный метод приводится впервые.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Смешивают 65 г (0.6 моля) натриевой соли оксиметиленацетона (см. синтез № 35), 40 г (0.6 моля) солянокислого метиламина, 35 г (0.36 моля) продажного сухого гидрата окиси меди и подогревают около 5 мин. до 50° на водяной бане, время от времени встряхивая. Смесь постепенно принимает жидкую консистенцию и вновь затвердевает. [Извлекают сполна эфиром, сушат вытяжку сернокислым натрием, эфир отгоняют.

Остаток — черно-зеленые кристаллы. Выход 55 г (70.5 % от теоретич.).

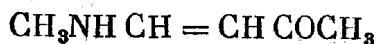
Т. пл. 99 — 100° (из ацетона).

СВОЙСТВА

Медный комплекс метиламинометиленацетона — черно-зеленые кристаллы, т. пл. 99 — 100°. При температуре около 150° начинает возгоняться, не разлагаясь. Очень хорошо растворим в эфире, петролейном эфире, довольно хорошо в этиловом спирте и ацетоне.

МЕТИЛАМИНОМЕТИЛЕНАЦЕТОН

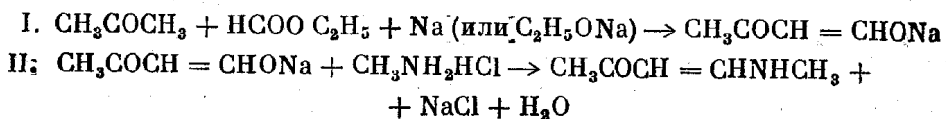
(1-метиламинобутен-1-он-3).



$\text{C}_5\text{H}_9\text{ON}$

М. в. 99.085

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. Г. МАКАРОВА,
И. А. СОЛОВЬЕВА



Настоящий метод разработан на основании патентных данных.¹

Метиламинометиленациетон может быть получен, по данным авторов, также пропусканием метиламина в эфирный или водный раствор метил-β-хлорвинилкетона с выходом 55 % от теоретич.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

1. Натриевую соль оксиметиленациетона получают по видоизмененному методу Кляйзена.² В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, соединенным с хлоркальциевой трубкой, помещают 46 г (2 г-атома) натрия в виде проволоки (или 125 г сухого этилата натрия, не содержащего спирта) и 450 мл абсолютного эфира. При охлаждении снегом с солью и перемешивании небольшими порциями в течение 15—20 мин. приливают раствор 148 г (2 моля) муравьиноэтилового эфира и 116 г (2 моля) ацетона в 200 мл абсолютного эфира. Тотчас происходит разогревание, и начинается выпадать желтый осадок. Через полчаса вся смесь загустевает. Оставляют при комнатной температуре на ночь. На следующий день осадок отсасывают, промывают на фильтре два

раза эфиром, сушат на воздухе до исчезновения запаха эфира и затем в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Выход 188.6 г, т. е. 88 % теоретич. вместо 46.2 % по Кляйзену. Натриевая соль оксиметиленациетона — желтоватый порошок. При растворении его в воде, добавлении уксусной кислоты, спирта и раствора хлорного железа получается винно-красное окрашивание.

2. Метиламинометиленациетон. Смесь 72 г (1 моль) сухой натриевой соли оксиметиленациетона, 45 г (1 моль) солянокислого метиламина и 88 г прокаленного сернокислого натрия энергично встряхивают в закрытой толстостенной круглодонной колбе в течение 15—20 мин. Смесь постепенно становится все более и более жидкой. Оставляют на 2 часа при комнатной температуре, затем нагревают в течение получаса на водяной бане, оставляют охлаждаться до комнатной температуры, отсасывают, осадок трижды промывают эфиром, эфирные вытяжки соединяют с фильтратом и сушат поташом в течение ночи. Эфир отгоняют на водяной бане и оставшееся масло перегоняют в вакууме. Т. кип. 92—93° при 9 мм. Выход 39.6—48.2 г (60—73 % от теоретич.).

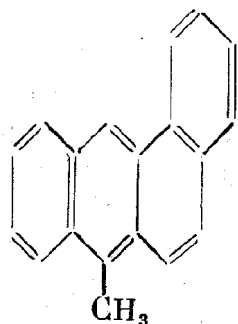
СВОЙСТВА

Метиламинометиленациетон представляет собой своеобразно пахнущую жидкость. Т. кип. 92—93° при 9 мм, d_{20}^{20} 0.9866, d_4^{20} 0.9847, n_D^{20} 1.5637. Хорошо растворим в воде, хуже в эфире.

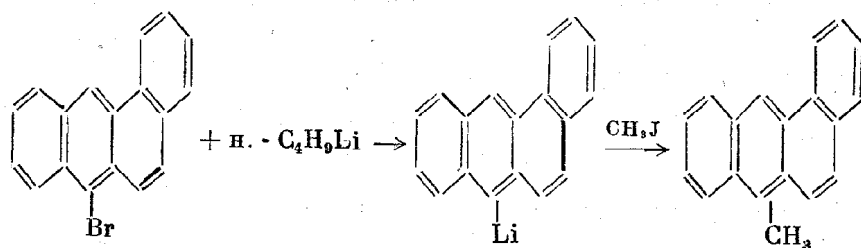
ЛИТЕРАТУРА

1. Бельг. пат. 434565; Zbl. 1940, 1, 3178.
2. L. Claisen, N. Stylos. Ber. 21, 1144 (1888); L. Claisen, P. Rosen. Lieb. Ann. 278, 274 (1893); Fndl. II, 546.

10-МЕТИЛ-1,2-БЕНЗАНТРАЦЕН

 $C_{19}H_{14}$

М. в. 242.30

Б. М. МИХАЙЛОВ, Т. К. КОЗМИНСКАЯ¹

10-Метил-1,2-бензантрацен был ранее получен действием метилмагнийиодида на 1,2-бензантрон-10 с очень плохим выходом.²

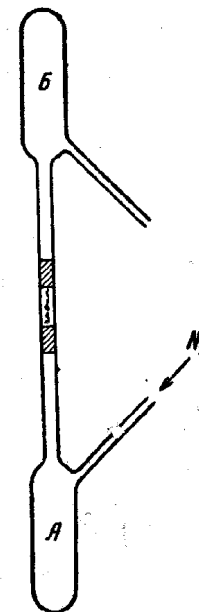
ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В трубку Шленка (тодстостенная ампула с оттянутой шейкой и боковым отводом), наполненную азотом, помещают 0.5 г н.-бутилхлорида, 0.09 г мелко нарезанного лития, 20 мл абсолютного эфира и стеклянные бусы. Трубку запаивают и смесь взбалтывают на качалке в течение 2—2.5 часа.

Затем трубку вскрывают и раствор отфильтровывают в атмосфере азота через стеклянную вату от избытка лития. Для этого к трубке Шленка А, содержащей реакционную смесь

(см. рисунок), присоединяют на каучуке стеклянную трубку длиной 6—7 см, в которую вложена стеклянная вата. Эта трубка соединяется с трубкой Шленка В, служащей приемником при фильтровании. Воздух из трубки В предварительно вытесняют азотом. Фильтрование происходит под давлением азота; при этом трубки осторожно переворачивают так, чтобы трубка А оказалась сверху. К фильтрату прибавляют раствор 1 г 10-бром-1,2-бензантрацена в 5 мл бензола.

Смесь слабо встряхивают при пропускании через трубку тока азота в течение 5 мин. и затем прибавляют 1—4 г иодистого метила, растворенного в 5 мл эфира. Трубку закрывают и оставляют при комнатной температуре на 2 часа. По окончании реакции продукты промывают водой [и эфирно-бензольный раствор упаривают. Остаток кристаллизуют из спирта. Получают 0.63 г углеводорода (80% от теоретич.). Т. пл. 134—139°.

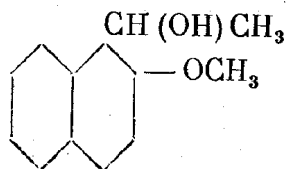


СВОЙСТВА

Перекристаллизованный из спирта 10-метил-1,2-бензантрацен — бесцветные иглы с т. пл. 139—140°. Очищение через пикрат повышает т. пл. до 140—141°.

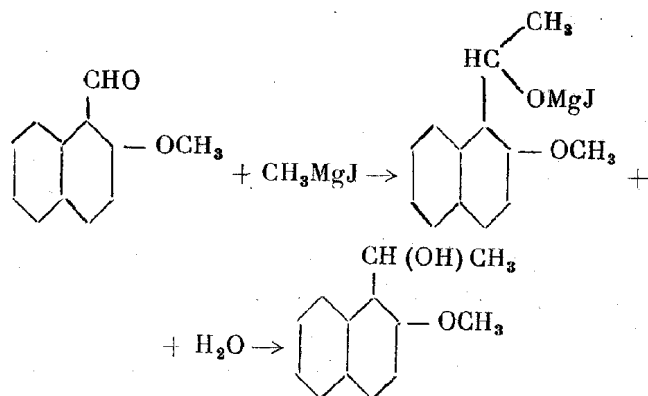
ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская. ДАН СССР 59, 509 (1948).
2. L. Fiser, E. Herschberg. J. Am. Chem. Soc. 59, 1028 (1937).

(2-МЕТОКСИ-1-НАФТИЛ)-МЕТИЛКАРБИНОЛ $C_{13}H_{14}O_2$

М. в. 202.24

В. В. КОРШАК, Г. С. КОЛЕСНИКОВ



(2-Метокси-1-нафтил)-метилкарбинол получен авторами впервые.

О П И С А Н И Е С И Н Т Е З А

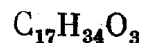
В трехгорлую колбу, емкостью 500 мл, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 5 г (0.206 г-атома) металлического магния в виде стружек и 125 мл абсолютного эфира. При перемешивании прибавляют раствор 32 г (0.225 моля) иодистого метила в 50 мл абсолютного эфира. Реакция обычно начинается сразу; в противоположном случае после прибавления 5—8 мл раствора иодистого метила колбу подогревают горячей водой или прибавляют кристаллик иода. Раствор иодистого метила прибавляют с такой скоростью, чтобы

происходило сильное кипение эфира. После прибавления раствора иодистого метила перемешивание продолжают еще 30 мин., нагревая содержимое колбы на водяной бане.

Полученный раствор метилмагнийиодида охлаждают и при перемешивании и охлаждении к нему прибавляют по каплям раствор 32.5 г (0.175 моля) 2-метокси-1-нафталдегида в 150 мл сухого бензола с такой скоростью, чтобы кипение было не очень сильным и чтобы эфир не выбрасывало из обратного холодильника. После прибавления 2-метокси-1-нафталдегида содержимое колбы нагревают 1 час на водяной бане при перемешивании и затем охлаждают. Холодную реакционную смесь выливают при энергичном перемешивании в смесь 200 г колотого льда или снега и раствора 30 г хлористого аммония в 75 мл воды. Дают смеси отстояться и отделяют эфирно-бензольный слой. Водный слой экстрагируют двумя порциями эфира по 50 мл, присоединяют экстракты к эфирно-бензольному слою и сушат безводным сульфатом натрия. Отгоняют растворители возможно полнее, и остаток в горячем состоянии переносят в чашку. Чашку помещают в вакуум-эксикатор и удаляют остатки растворителей в вакууме.

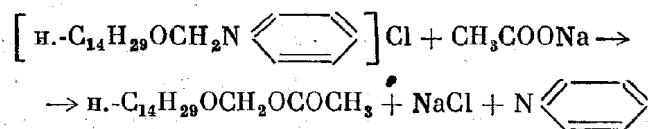
Сырой продукт затвердевает в виде светлорусовой массы с т. пл. 60—64°; выход сырого продукта составляет 28—30 г (79—85% от теоретич., считая на 2-метокси-1-нафталдегид). После перекристаллизации из петролейного эфира (т. кип. 38—65°) получается 24—25 г (68—71% от теоретич.) (2-метокси-1-нафтил)-метилкарбинола с т. пл. 72°.

МИРИСТИЛОКСИМЕТИЛАЦЕТАТ



М. в. 286.44

В. Н. СЕТКИНА, Д. Н. КУРСАНОВ



Миристилоксиметилацетат получен авторами впервые.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

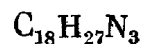
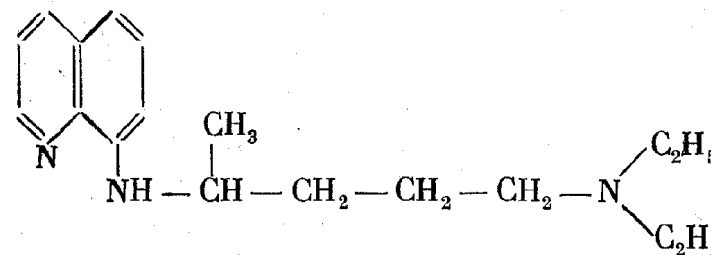
Смесь 34.2 г (0.1 моля) четвертичной соли хлористого миристилоксиметилпиридиния $[\text{н.-C}_{14}\text{H}_{29}\text{OCH}_2\text{NC}_5\text{H}_5] \text{Cl}$ и 8.2 г (0.1 моля) безводного ацетата натрия нагревают на масляной бане в колбе с обратным холодильником, снабженным хлор-кальциевой трубкой, в продолжение 4 час. при температуре бани 150—160°. По окончании нагревания реакционная масса представляет собой две фазы — жидкую и твердую. Реакционную массу экстрагируют сухим эфиром и фракционируют. Миристилоксиметилацетат перегоняется при 211° (25 мм) в количестве 21.7 г, что составляет 76% от теоретич.

СВОЙСТВА

Миристилоксиметилацетат — бесцветная маслянистая жидкость со слабым запахом, неустойчив к влаге. Т. кип. 211° при 25 мм, d_4^{20} 0.8960, n_D^{20} 1.4390.

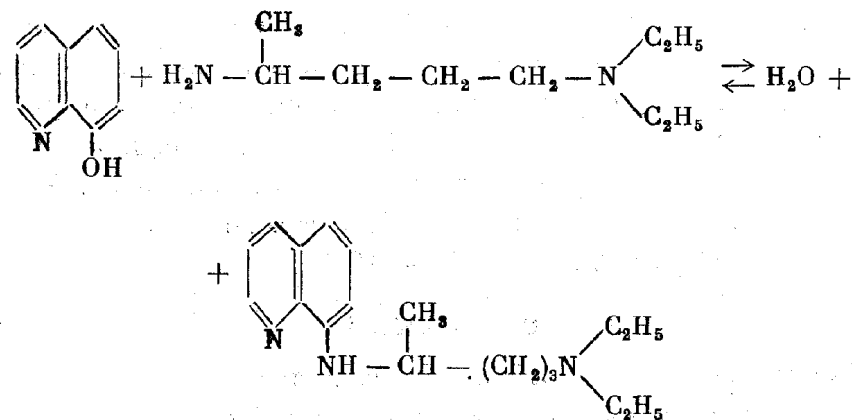
НЕОПЛАЗМОХИН

(8-[N-(α-метил-δ-диэтиламино)-бутил]-аминохинолин)



М. в. 287.04

Г. В. ЧЕЛИНЦЕВ, Б. М. ДУБНИН

Способ описан авторами впервые.¹

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Раствор 44 г (0.28 моля) 1-диэтиламино-4-аминопентана («цепочка» акрихина) в 100 г воды насыщают сухим сернистым газом до привеса 12.8 г, прибавляют 14.5 г (0.1 моля) 8-оксихинолина и кипятят смесь в течение 30 час. с обратным холодильником, снабженным ртутным затвором высотой 10 см. К реакционной массе, представляющей собой водный раствор желтого цвета с плавающим сверху слоем неоплазмохина, прибавляют раствор 20 г едкого натра. После отгонки с паром

избыточного количества 1-диэтиламино-4-аминопентана (до появления в отгоне маслянистых капель) остаток в колбе, после охлаждения, извлекают эфиром (200 мл). Эфирную вытяжку дважды промывают 5%-ным раствором NaOH (по 100 мл) и высушивают прокаленным поташом. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме.

При 171—172° и при 1.5 мм 8-[N-(α-метил-δ-диэтиламино)-бутил]-аминохинолин перегоняется в виде желтоватого густого масла. Образования побочных продуктов реакции не наблюдается. Выход 18.5 г, что составляет 64.8% от теоретич.

Из щелочного раствора, после подкисления 20%-ной серной кислотой до кислой реакции на конго и прибавления избытка раствора соды, выделяют 4.8 г не вступившего в реакцию 8-оксихинолина.

Выход неоплазмохина в расчете на вошедший в реакцию 8-оксихинолин составляет более 95% от теоретич.

Для выделения избыточного 1-диэтиламино-4-аминопентана к отгону от перегонки с паром прибавляют концентрированную соляную кислоту до кислой реакции на конго и упаривают раствор досуха в фарфоровой чашке на водяной бане. Затем прибавляют 40%-ный раствор едкого кали и извлекают выделившееся основание эфиром. После отгонки эфира перегоняют в вакууме. Т. кип. 196—198°.

СВОЙСТВА

Основание неоплазмохина представляет собой почти бесцветное густое масло со слабым запахом. Почти нерастворимо в воде, смешивается со спиртом, эфиром, бензолом. Не дает твердых солей с большинством кислот. Т. пл. диникрата 150° (из этилацетата).

Ацетильное производное: т. кип. 195—196° при 1.5 мм. Пикрат 8-[N-(α-метил-δ-диэтиламино)-бутил]-N-ацетиламинохинолина — светложелтая крупа с т. пл. 136—138° (из этилацетата).

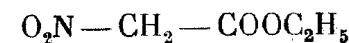
Неоплазмохин активен по отношению к малярийным плазмодиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Челинцев, Б. М. Дубинин. ЖОХ 10, 1395 (1940).

НИТРОУКСУСНЫЙ ЭФИР

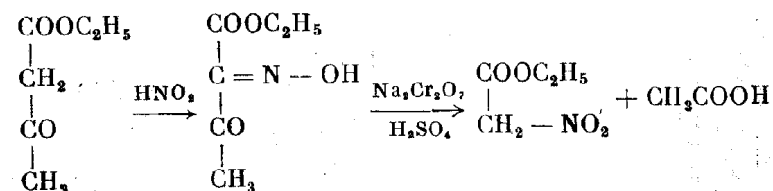
(этиловый эфир нитроуксусной кислоты)



$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$

М. в. 133.10

В. М. РОДИОНОВ, И. В. МАЧИНСКАЯ,
В. М. БЕЛИКОВ¹



Нитроуксусный эфир был получен обработкой нитромалонового эфира водной щелочью,² этерификацией нитроуксусной кислоты этиловым спиртом,³ действием азотнокислой меди на ацетоуксусный эфир в присутствии уксусного ангидрида⁴ и действием азотной кислоты уд. в. 1.5 на ацетоуксусный эфир в присутствии уксусного ангидрида.⁵ Все эти методы дают худшие выходы, чем предлагаемый.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

1. Изонитрозоацетоуксусный эфир

В полулитровую круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, мешалкой, термометром и погруженную в охлаждающую смесь снега с солью, помещают охлажденный до 0° раствор 100 г (0.77 моля) свежеперегнанного ацетоуксусного эфира в 120 г ледяной уксусной кислоты. Затем из капельной воронки при перемешивании по каплям прибавляют насыщенный водный раствор 60 г (0.87 моля) нитрита натрия с такой скоростью, чтобы температура раствора не превышала 10°. После прибавления всего раствора нитрита реакцион-

ную смесь выливают в стакан, содержащий 0.5 л холодной воды, перемешивают и оставляют стоять на ночь.

Затем смесь экстрагируют эфиром, эфирный раствор сушат прокаленным сульфатом натрия и эфир отгоняют. Оставшееся масло перегоняют в вакууме. Т. кип. 136—137° при 5 мм. Выход перегнанного в вакууме изонитроацетоуксусного эфира — 98 г, или 80% от теоретич. (см. примечание). Он представляет собой светложелтую густую жидкость, которая после месячного стояния в эксикаторе застывает в белые гигроскопичные кристаллы.

2. Нитроуксусный эфир

28.5 г (0.18 моля) изонитроацетоуксусного эфира помещают в колбу Эрленмейера на 250 мл. При охлаждении водой и непрерывном встряхивании приливают постепенно смесь водного насыщенного раствора 20 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с 50 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1). После окончания приливания хромовой смеси реакционную массу встряхивают до перехода желтой окраски в зеленую.

Смесь экстрагируют эфиром и эфирный раствор сушат прокаленным сульфатом натрия. После отгонки эфира остающееся масло перегоняют, собирая фракцию 75—95° при 2 мм, из которой при повторной разгонке выделяют 14 г нитроуксусного эфира (58% от теоретич. с учетом изонитроацетоуксусного эфира, не вошедшего в реакцию).

СВОЙСТВА

Нитроуксусный эфир представляет собой легкоподвижную светложелтую или бесцветную жидкость со слабым эфирным запахом. Т. кип. 83° при 6 мм; d_4^{20} 1.1953, n_D^{20} 1.4250, поверхностное натяжение σ_{13} 33.2 дин/см. Литературные данные: т. кип. 94° при 11 мм,⁶ d_4^{20} 1.1992,⁷ n_D^{20} 1.4247.⁸

С азотистой кислотой дает реакцию на первичные нитросоединения. Со спиртовым раствором аммиака образует нерастворимую в спирте аммониевую соль.

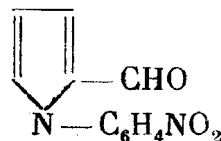
ПРИМЕЧАНИЕ

По данным более ранних работ,² выход изонитроацетоуксусного эфира получается количественный.

Потеря в 20% обусловлена, повидимому, частичным разложением при перегонке в вакууме. Для реакции окисления можно применять неперегнаный продукт.

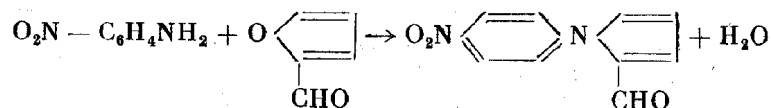
ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Родионов, И. В. Мачинская, В. М. Беликов. ЖОХ 18, 917 (1948).
2. A. Wahl. C. r. 132, 1053 (1901).
3. W. Steinkopf. Lieb. Ann. 434, 21 (1923).
4. J. Menke. Rec. trav. chim. 44, 141 (1925).
5. J. Bouveault, A. Wahl. Bull. Soc. chim. (3), 31, 851 (1904).
6. K. Auwers, L. Hards. Ber. 62, 2287 (1929).
7. A. Wahl. Bull. Soc. chim. (3), 25, 921 (1901).
8. H. Fraser, G. Kon. J. Chem. Soc. 1934, 604.

1-(*n*-НИТРОФЕНИЛ)-ПИРРОЛАЛЬ-2

М. в. 216,19

Л. А. ЯНОВСКАЯ



Единственным описанным в литературе методом синтеза 1-(*n*-нитрофенил)-пирролаля-2 является конденсация *n*-нитроанилина с фурфуролом.¹ Приведенная ниже методика в основном аналогична описанной в литературе, но вместо этилового спирта используется метиловый. Преимущество этого варианта заключается в том, что после окончания процесса из реакционной смеси альдегид сразу выпадает полностью, и для его выделения не требуется дополнительной обработки. Кроме того, процесс ведется при более низкой температуре и продукт реакции получается более чистым.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

14 г (0.101 моля) *n*-нитроанилина помещают в литровую колбу, снабженную обратным холодильником, и растворяют при нагревании в 200 мл метилового спирта. К теплому раствору приливают 5 г (0.05 моля) свежеперегнанного фурфурола (примечание 1) и 9 г 10%-ной соляной кислоты (примечание 2), а затем медленно, хорошо перемешивая, вливают 200 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 2—3 час. По охлаждении из раствора выкристаллизовывается 1-(*n*-нитрофенил)-пирролаль-2 в виде почти бес-

цветных игл. Его отсасывают, промывают на фильтре небольшим количеством метилового спирта и сушат на воздухе. Альдегид достаточно чист для большинства целей. Выход альдегида 11 г (99% от теоретич.). Для очистки его можно дополнительно переосадить из ацетона водой.

СВОЙСТВА

1-(*n*-Нитрофенил)-пирролаль-2 кристаллизуется в виде бесцветных игл; т. пл. 170—171°. Хорошо растворим в эфире, ледяной уксусной кислоте, ацетоне. Плохо растворим в метиловом и этиловом спиртах, нерастворим в воде. При хранении не изменяется.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Необходимо применять для синтеза только свежеперегнанный фурфурол, иначе альдегид получается нечистым, окрашенным в бурый цвет. Выход снижается до 60% от теоретич.

2. Необходимо строго выдерживать указанную концентрацию и количества применяемой соляной кислоты, иначе наблюдаются осмоление, образование маслянистых темных продуктов, загрязняющих альдегид, и сильное снижение выходов (иногда альдегид может совершенно не образоваться).

ЛИТЕРАТУРА

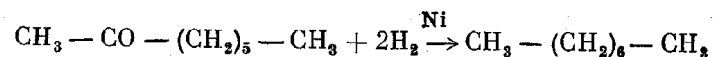
1. H. Lüpke. Über die Bildung von Pyrrol- und Pyridin Derivaten aus Furfurol. Diss., Berlin, 1939.

н.-ОКТАН

C₈H₁₈

М. в. 114.22

А. П. МЕЩЕРЯКОВ, Е. П. КАПЛАН



Синтетически впервые н.-октан был получен Шорлеммером¹ восстановлением 2-иодоктана. Сабатье и Сандерен² получили н.-октан гидрированием октена над никелем. Широко известны методы получения н.-октана по реакции Вюрца.^{3,4} Он может быть получен также из метилгексилкетона восстановлением по Кижнеру.⁵

Для получения н.-октана мы использовали реакцию гидрирования метилгексилкетона под давлением.⁶

Предлагаемый метод благодаря высокому выходу (92—93%) н.-октана и отсутствию побочных реакций является наиболее удобным и безопасным в особенности для получения больших количеств.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Реакция проводится во вращающемся автоклаве. В автоклав емкостью 1 л загружают 150—200 мл свежеперегнанного метилгексилкетона, 7—8% никелевого катализатора, приготовленного по методике Эллиса,⁷ и создают давление водорода в 80—110 ат. Гидрирование производят при 270—280° в течение 2—3 час. до прекращения поглощения водорода. По окончании гидрирования автоклав охлаждается, после чего автоклав вскрывают, содержимое выливают в колбу и по истечении 15—20 мин. декантируют от катализатора, затем жидкость переносят в делительную воронку и обрабатывают концентрированной серной кислотой (1/4 объема) для удаления следов спирта. После промывания водой и раствором соды сушат хло-

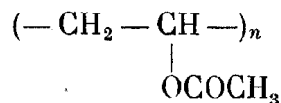
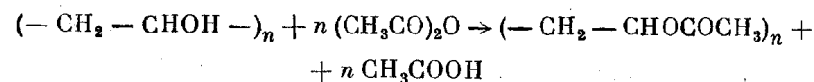
ристым кальцием и перегоняют над металлическим натрием. Выход н.-октана 92—93% от теоретич. Т. кип. 123.5—124°, d_4^{20} 0.7040, n_D^{20} 1.3990. MR_D 39.23; C₈H₁₈. Вычислено MR_D 39.14.

Литературные данные: т. кип. 125°,⁵ 124.2—124.8,⁴ d_4^{20} 0.7036,⁵ 0.7044,⁴ n_D^{20} 1.3960.⁴

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Schorlemmer. Lieb. Ann. **147**, 227; **152**, 159; **161**, 281.
2. P. Sabatier, G. Senderens. C. r. **134**, 1129 (1902).
3. K. Stratford. Ann. of Combust. liq. **4**, 321 (1929); Zbl. **1929**, II, 1285.
4. H. Lewis, R. Hendricks, C. Rotherthoe. J. Am. Chem. Soc. **50**, 1995 (1928).
5. Н. М. Кижнер. Исследования в области органической химии, стр. 130. М. — Л., 1937.
6. А. Г. Мещеряков, Е. П. Каплан. Изв. АН СССР, ОХН, **1938**, № 5—6, 1055.
7. К. Эллис. Гидрогенизация органических соединений, т. I, стр. 164, 1949.

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ (ИЗ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА)

 $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_n$ М. в. (86.09)_nВ. В. КОРШАК, В. А. ЗАМЯТИНА¹

Штаудингер, Фрей и Штарк² ацетилювали поливиниловый спирт ацетилхлоридом, а также уксусным ангидридом в присутствии хлористого цинка. В обоих случаях были получены продукты неполного ацетилирования.

Ацетилирование поливинилового спирта смесью пиридина и уксусного ангидрида протекает медленно; при этом получается сполна ацетилированный продукт.³

Предлагаемый нами способ ацетилирования поливинилового спирта позволяет быстро получить чистый, полностью ацетилированный продукт.

О П И С А Н И Е С И Н Т Е З А

5 г поливинилового спирта вымачивают 10—15 мин. в воде, промывают спиртом и эфиром на фильтре и тотчас же прибавляют к смеси 25 мл уксусного ангидрида, 25 мл уксусной кислоты и 5 капель серной кислоты. При прибавлении наблюдается разогревание, и поливиниловый спирт постепенно растворяется. Раствор нагревают при 70° в течение 1 часа, затем выливают в воду. Образовавшуюся пленку поливинилацетата промывают водой и растворяют в бензоле. После испарения бензола остается прозрачная пленка чистого поливинилацетата. Выход 4.8 г (49.1% от теоретич.).

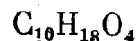
Ацетильное число полученного поливинилацетата 116.8 мл/г (вычислено 116.3 мл/г). Молекулярный вес, определенный методом вязкости, равен 21 423. Исходный поливиниловый спирт имел молекулярный вес 8540.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 1, 106.
2. H. Staudinger, K. Frey, W. Starck, Ber. 60, 1782 (1927).
3. W. McDowell, W. Kenyon. J. Am. Chem. Soc. 62, 415 (1940).

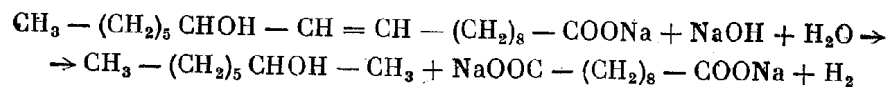
СЕБАЦИНОВАЯ КИСЛОТА

(1,8-октандикарбоновая кислота)



М. в. 202.24

К. С. ТОПЧИЕВ, Л. Н. ПАВЛОВ



Себациновая кислота получается из касторового масла,¹ из китайского касторового масла,² электролизом натриевых солей моноэтилового эфира адипиновой кислоты и ундециленовой кислоты,³ из касторового масла и едкого кали при 200—300° и 5 ат,⁴ из касторового масла и 40%-ного раствора едкого натра при 260—270° и 160 ат.⁵

Описанный ниже метод позволяет обходиться без давления и отличается разработанностью деталей процесса.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

200 г технического касторового масла быстро и тщательно смешивают с 400 г 40%-ного раствора едкого натра. Полученную быстро затвердевающую массу нагревают на водяной бане при 40° в течение 5 час. Затем массу растирают в ступке, помещают в прочную круглодонную колбу емкостью 750—1000 мл, соединенную с холодильником, и нагревают на вискозиновой бане при 300—320° до тех пор, пока не перестанут перегоняться вода и каприловый спирт, на что требуется около 6—7 час. Колбу необходимо опускать в масло по горло, которое следует обернуть листовым асбестом. Оставшуюся массу обрабатывают 6 л горячей воды, причем почти вся она растворяется. При охлаждении из раствора выделяются масло и хлопья, которые всплывают и образуют пленку. Раствор фильтруют, нагревают до 70—80° и осаждают из него

соляной кислотой себациновую кислоту. Кроме кислоты, одновременно выделяется масло, для отделения которого раствор нагревают до кипения, причем себациновая кислота целиком растворяется. Раствор горячим отделяют от масла при помощи сифона и фильтруют. Выделившуюся при охлаждении себациновую кислоту отсасывают и сушат. Получают 75 г сырой кислоты. Так как отделить осажденную кислоту от выделившегося одновременно масла достаточно полно не удастся, то для очистки ее можно перекристаллизовать из спирта, тогда она плавится при 131° (по литературным данным т. пл. 134.5°).

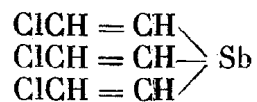
Более чистая кислота получается при перегонке в вакууме. Т. кип. 243—245° при 17—18 мм.

СВОЙСТВА

Себациновая кислота — белые тонкие листочки с т. пл. 134.5°. Возгоняется при высокой температуре. 100 г водного раствора содержат при 25° 0.019 г себациновой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Delavay, R. Charonnal. Zbl. 1931, I, 1037, 1850.
2. M. Tsujimoto. Zbl. 1932, I, 1544.
3. L. Ruzicka, M. Stoll, W. Scherrer, H. Schinz, C. Seidel. Zbl. 1932, II, 1544, 1607.
4. Ам. пат. 2304602; Ch. A. 37, 2747 (1943).
5. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. ЖОХ 14, 980 (1944).
6. К. С. Топчиев, Л. Н. Павлов. Хим.-фарм. промышленность № 1, 24 (1935).

СТЕРЕОИЗОМЕРНЫЕ ТРИ- β -ХЛОРВИНИЛСТИБИНЫ

М. в. 306.24

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, А. Е. БОРИСОВ

Три- β -хлорвинилстибины (цис- и транс-формы) получены авторами впервые. ¹

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В нагретый до 65—70° раствор 20 г транс-транс-транс-три- β -хлорвинилдихлорстибина (см. синтез № 55) в 100 мл спирта при энергичном взбалтывании постепенно вливают насыщенный водный раствор 18 г гидросульфита натрия. Смесь нагревают на водяной бане в течение 3—5 мин. и добавляют 100 мл холодной воды и несколько кусочков льда. При этом на дне колбы выделяется масло, которое трижды извлекают петролейным эфиром (т. кип. до 100°) порциями по 30 мл. Экстракт промывают 15%-ным раствором едкого натра (разрушающим остаток исходного три- β -хлорвинилдихлорстибина), высушивают плавленым хлористым кальцием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. При 121° при 2 мм (158° при 11.5 мм) перегоняется быстро кристаллизующаяся бесцветная жидкость — три-транс- β -хлорвинилстибин. Вместо перегонки в вакууме можно после удаления части растворителя медленно испарить петролейный эфир, причем выкристаллизовываются крупные кристаллы.

Т. пл. (после перекристаллизации из петролейного эфира) 48—49°. Выход 12 г (75% от теоретич.).

Аналогично получают и цис-цис-цис-три- β -хлорвинилстибин из цис-цис-цис-три- β -хлорвинилдихлорстибина (см. синтез № 55).

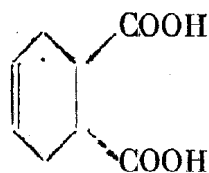
Т. кип. 121—122° при 3 мм. Вещество представляет собой прозрачную, бесцветную густую жидкость. d_4^{15} 1.8070, d_4^{100} 1.7181. Поверхностное натяжение σ^{100} 35.93 дин/см.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов. Изв. АН СССР, ОХН, 1945, № 3, 251.

ТРАНС-Δ⁴-ТЕТРАГИДРОФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА

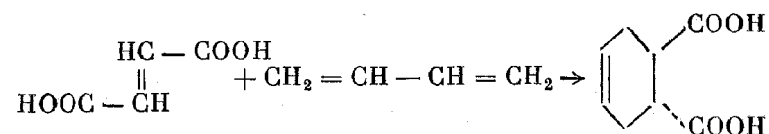
(транс-Δ⁴-циклогексен-1,2-дикарбоновая кислота)



C₈H₁₀O₄

М. в. 170.16

А. И. КОРОЛЕВ, В. И. МУР



Транс-Δ⁴-тетрагидрофталевая кислота получена авторами настоящей работы впервые. Литературные указания¹ о тетрагидрофталевой кислоте с т. пл. 218°, полученной А. Байером² восстановлением фталевого ангидрида амальгамой натрия, как о транс-Δ⁴-тетрагидрофталевой кислоте ошибочны.³

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл помещают 5 г фумаровой кислоты и 50 мл ледяной уксусной кислоты. Колбу снабжают мешалкой, мощным обратным холодильником и газоводной трубкой (оканчивающейся шариком с мелкими отверстиями), погруженной до дна колбы. Верхний конец холодильника соединяют с газоотводной трубкой (см. примечание), газоводную трубку — через промежуточно поставленные предохранительный расширитель и гусек со ртутью — с баллоном, содержащим бутадиен. Смесь нагревают на глицериновой бане до кипения и в течение примерно 40 час. пропускают бутадиен. Скорость подачи последнего устанавливают таким образом, чтобы можно было считать пробуль-

кующие сквозь ртуть гуська пузырьки. Реакцию считают законченной, если вещество, полученное после испарения уксусной кислоты из отобранной пробы, полностью плавится до 170°; неполнота плавления при этой температуре указывает на присутствие фумаровой кислоты.

После окончания реакции содержимое колбы помещают в колбу Кляйзена и полностью удаляют в вакууме уксусную кислоту. Вес вещества после кристаллизации из небольшого количества воды 5.5 г (75% от теоретич.).

СВОЙСТВА

Транс-Δ⁴-циклогексен-1,2-дикарбоновая кислота — белые кристаллы в виде сросшихся пластинок, с т. пл. 168.5—170°, хорошо растворима в этиловом и метиловом спиртах, горячей воде и уксусной кислоте, труднее в эфире, плохо в бензоле.

ПРИМЕЧАНИЕ

Газоотводная трубка служит для увода не вступившего в реакцию бутадиена. Последний следует собирать в ледяную уксусную кислоту, помещенную в сосуд (дрексель), газоотводная трубка которого соединена с вентиляцией.

ЛИТЕРАТУРА

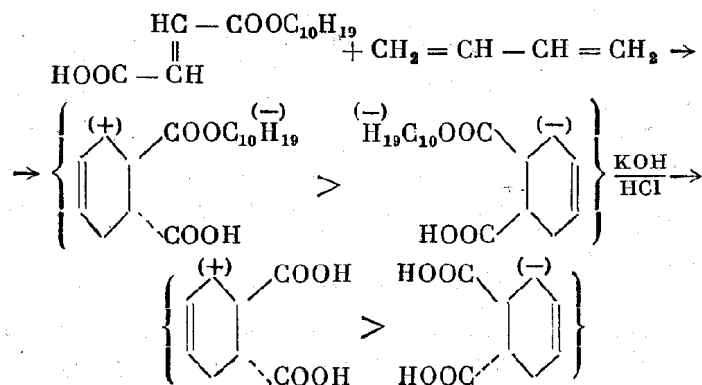
1. Beilst. 9, 771—772.
2. A. Bayer. Lieb. Ann. 258, 199 (1890); 269, 195 (1892).
3. А. И. Королев и В. И. Мур. ДАН СССР 59, 71 (1948).

ТРАНС-Δ⁴-ТЕТРАГИДРОФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА С ПРЕОБЛАДАНИЕМ ПРАВОЙ ФОРМЫ

C₈H₁₀O₄

М. в. 170.16

А. И. КОРОЛЕВ, В. И. МУР



Правовращающая транс-Δ⁴-тетрагидрофталевая кислота получена впервые нижеприведенным способом. Литературные данные о (+) Δ⁴-тетрагидрофталевой кислоте, как мы показали в одной из наших работ,¹ ошибочны.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Для проведения диеновой реакции используют метод и прибор, описанные для транс-Δ⁴-тетрагидрофталевой кислоты (см. синтез № 46).

В кипящий раствор 10 г моно-*l*-ментилового эфира фумаровой кислоты, полученного по Вассерману,² в 30 мл ксилола умеренно барботируют бутadiен в течение примерно 20 час. (примечание 1). После окончания реакции отгоняют в вакууме ксилол, прибавляют 80 мл 5%-ного раствора спиртовой щелочи и оставляют на 2 часа при комнатной температуре. Затем щелочной раствор переливают в круглодонную колбу с обратным холодильником и кипятят 1 час на водяной бане, после

чего прибавляют 10 мл воды и отгоняют спирт. К охлажденному остатку прибавляют 200 мл воды и после получасового стояния, в течение которого выделившийся ментол собирается в хлопья, раствор фильтруют. Для полного удаления ментола раствор три раза экстрагируют эфиром (порциями по 20 мл). Водный раствор подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго, упаривают на водяной бане до объема 40 мл и оставляют кристаллизоваться (примечание 2). На следующий день отфильтровывают кислоту и дважды перекристаллизовывают ее из небольшого количества спирта. Выход 0.5 г (7% от теоретич.). Т. пл. 169—170°; $[\alpha]_D^{21} = +8.0$ (в метиловом спирте; $C = 1.00$; $l = 2$ см); иглы в виде друз.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Реакцию считают законченной, если проба после омыления ее спиртовой щелочью и отделения выделившегося ментола дает вещество, полностью плавящееся до 170°.

2. Дальнейшее упаривание не рекомендуется вследствие выделения хлористого калия вместе с органической кислотой.

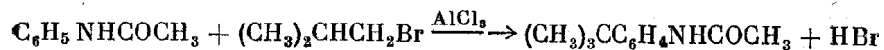
ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Королев, В. И. Мур. ДАН СССР 59, 71 (1948).
2. A. Wassermann. Lieb. Ann. 488, 211 (1931).

***n*-ТРЕТИЧНЫЙ БУТИЛАЦЕТАНИЛИД**C₁₂H₁₇ON

М. в. 191.4

Г. С. КОЛЕСНИКОВ



n-Третичный бутилацетанилид был получен действием хлористого ацетила¹ или уксусного ангидрида² на 4-третичный бутиланилин. Общим недостатком этих методов является необходимость получения малодоступного исходного 4-третичного бутиланилина. В патентной литературе³ описано получение *n*-третичного бутилацетанилида действием хлористого третичного бутила на ацетанилид в присутствии хлористого алюминия в среде 1,2-дихлорэтана при $-5-10^\circ$. Проверка патента показала, что при этих условиях образования *n*-третичного бутилацетанилида не происходит, и почти количественно возвращается исходный ацетанилид.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 250 мл симм. тетрахлорэтана, 45 г (0.33 моля) ацетанилида и 53.5 г (0.4 моля) безводного хлористого алюминия. Смесь нагревают на водяной бане до 60° при перемешивании до образования однородного раствора, после чего смесь охлаждают до комнатной температуры. При перемешивании приливают по каплям 52.5 г (0.38 моля) бромистого изобутила. Смесь нагревают до $50-55^\circ$ и выдерживают при этой температуре 30—40 мин., после чего температуру повышают до $70-75^\circ$; выдерживают реакционную смесь при этой температуре 2 часа,

после чего охлаждают и выливают при перемешивании в 300 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 2). Слой, содержащий тетрахлорэтан, отделяют, промывают водой и переносят в колбу, куда прибавляют 250 мл 30%-ной серной кислоты, и перегоняют с водяным паром до прекращения отгонки тетрахлорэтана. Содержимое колбы охлаждается и подщелачивается концентрированным раствором едкого натра (1 : 1), после чего перегонка с водяным паром продолжается до полного или почти полного прекращения перегонки светложелтого масла, состоящего из анилина и 4-третичного бутиланилина. В колбе остается 20—22 г сырого 4-третичного бутилацетанилида в виде небольших комков темнокоричневого цвета. Двукратная перекристаллизация из разбавленного спирта (30—40%) дает 18—20 г (29—32% от теоретич.) вещества с т. пл. $167-168^\circ$.

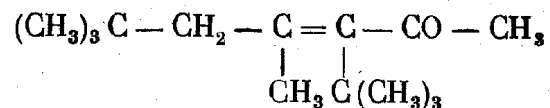
Перегнанная смесь анилина и 4-третичного бутиланилина отделяется от воды, сушится твердым едким кали, и из смеси отгоняется анилин, составляющий фракцию, кипящую до 192° ; получают 14—15 г анилина (45—49% от теоретич., считая на взятый ацетанилид). Остаток (7—8 г) суспензируют в воде и к суспензии прибавляют 10 г уксусного ангидрида. Выпавшее ацетильное производное отфильтровывают и перекристаллизовывают из разбавленного спирта. После двукратной кристаллизации получают 7—8 г (11—13% от теоретич., считая на ацетанилид) 4-третичного бутилацетанилида, плавящегося но $166-168^\circ$. По литературным данным,¹ т. пл. *n*-третичного бутилацетанилида 170° .

Общий выход 4-третичного бутилацетанилида составляет 40—45% от теоретич., считая на взятый ацетанилид, или 73—78% от теоретич., считая на вступивший в реакцию ацетанилид.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Studer. Ber. **14**, 1473 (1881).
2. D. Malherbe. Ber. **52**, 322 (1919).
3. B. Hernstein. Ам. пат. 2092970 (1937); Ch. A. **31**, 7894 (1937); Ам. пат. 2092972; Ch. A. **31**, 7888 (1937); фр. пат. 841832 (1937); Ch. A. **32**, 593 (1938).

3-ТРЕТИЧНЫЙ БУТИЛ-4,6,6-ТРИМЕТИЛГЕПТЕН-3-ОН-2

 $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$

М. в. 210.34

А. Д. ПЕТРОВ, Е. П. КАПЛАН

3-третичный бутил-4,6,6-триметилгептен-3-он-2 получен впервые.¹ Кетон синтезирован по методу синтеза непредельных кетонов, разработанному Кондаковым,² Крапивиным,³ Бирнсом и Доумани⁴ с некоторыми изменениями условий опыта.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой и термометром, помещают 170 г (1 моль) триизобутилена (см. синтез № 53), 200 г (2 моля) уксусного ангидрида и прибавляют при температуре 20° небольшими порциями 100 г обезвоженного, разбитого на мелкие кусочки хлористого цинка. При прибавлении хлористого цинка температура реакционной смеси повышается на 5—10°, цвет ее меняется от бесцветного до темнокоричневого. По прибавлении всего количества хлористого цинка продолжают размешивание смеси еще 6—7 час. и оставляют смесь на двое суток. После этого реакционную смесь разбавляют водой, образующиеся слои разделяют, верхний слой промывают водой, затем 5—10%-ным раствором щелочи и сушат над хлористым кальцием. Отгоняют непрореагировавший триизобутилен (100 г). Остаток фракционируют из колбы Фаворского. Собирают отвечающую кетону фракцию, кипящую при 226—228°. Выход 65 г (30% от теоретич.). Отогнанный триизобутилен может быть вновь использован в реакции, причем дополнительно получают кетон с выходом 15—17% от теоретич.

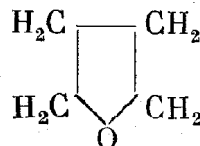
СВОЙСТВА

Полученный кетон представляет бесцветную жидкость с приятным запахом. Т. кип. 226—228°, d_4^{20} 0.8627, n_D^{20} 1.4561. MR_D 66.22. $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$. Вычислено MR_D 66.39. Т. пл. семикарбазона 158°.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, Е. П. Каплан. Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 295.
2. И. Кондаков. ЖРХО 26, 6 (1894).
3. С. Г. Крапивин, М. Кушнерев. Действие галоидангидридов уксусной кислоты на ненасыщенные углеводороды в присутствии галоидных солей алюминия. М., 1909.
4. A. Burns, T. Doumani. Ind. Eng. Chem: 35, 349 (1943).

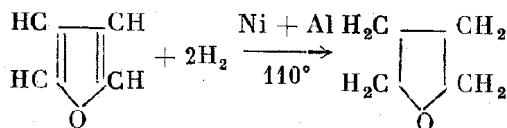
ТЕТРАГИДРОФУРАН



C_4H_8O

М. в. 72.06

Н. И. ШУЙКИН



Гидрирование фурана и его гомологов производится проведением паров его через каталитическую трубку, помещенную в электропечь и снабженную градуированной капельной воронкой (или автоматической бюреткой) и хорошо охлаждаемым приемником с краном.

О П И С А Н И Е С И Н Т Е З А

1. Приготовление катализатора

В качестве катализатора применяется сплав никеля (27%) с алюминием (73%),¹ раздробленный на кусочки величиной с небольшую горошину. Перед употреблением 100 г такого катализатора помещают в фарфоровую чашку, охлаждаемую льдом или снегом, и обрабатывают при помешивании стеклянной палочкой последовательно в три приема 10%-ным раствором едкого натра, взятого по расчету для удаления 10 г алюминия (примечание 1). Для этого достаточно взять 16.3 г чистого едкого натра и растворить его в 146.7 мл дистиллированной воды (примечание 2).

Каждую операцию обработки катализатора заканчивают при нагревании на водяной бане. После этого (каждый раз) для

удаления образовавшегося алюмината катализатор дважды промывают теплой дистиллированной водой. После третьей обработки промывку такой же водой заканчивают, убедившись в отсутствии щелочной реакции промывных вод по фенолфталеину.

Приготовленный таким образом никель-алюминиевый катализатор можно хранить длительное время под слоем воды или спирта. Объем его составляет 50 мл (в зависимости от степени раздробления). Перед самой работой, по удалении воды, влажный катализатор вносится в каталитическую трубку с внутренним диаметром 16 мм.

2. Гидрирование

Свежеприготовленный катализатор предварительно восстанавливают электролитическим водородом при 350° в течение 2 час., после чего снижают температуру катализатора до 110° и приступают к гидрированию (примечание 3).

Чистый, свежеперегнанный над натрием фуран (т. кип. 31.2—31.8°, n_D^{20} 1.4245, d_4^{20} 0.9382) вводят в каталитическую трубку из капельной воронки со скоростью 3—4 капли в мин., что приблизительно соответствует объемной скорости 0.1. При этом в течение всей операции пропускают из электролизера сильный ток водорода, регулируя его таким образом, чтобы некоторый избыток его непрерывно выходил в атмосферу через контрольную склянку Тищенко, соединенную каучуковой трубкой с боковым тубусом приемника (примечание 4).

После первого проведения фурана над катализатором, в приемнике собирается катализат, показатель преломления которого близок к n_D^{20} 1.4115, что соответствует содержанию 85% тетрагидрофурана.

Для завершения реакции полученный катализат пропускают над катализатором повторно при той же температуре, но с удвоенной скоростью. Операция гидрирования заканчивается вытеснением продукта реакции из трубки и с поверхности катализатора в течение 30—40 мин. (примечание 5).

При охлаждении приемника льдом с солью из 100 г фурана получается не менее 95.3 г сырого тетрагидрофурана, что соответствует выходу 90% от теоретич. (примечание 6).

Для удаления из сырого тетрагидрофурана незначительного количества фурана смесь обрабатывают встряхиванием в делительной воронке с небольшим количеством (5% от объема) концентрированной серной кислоты. При этом удаляется также основная масса н.-бутилового спирта, который всегда образуется в небольшом количестве при гидрировании фурана в контакте с никелевым катализатором.

По отделении от сернокислотного слоя тетрагидрофуран осторожно промывают небольшим количеством 10%-ного раствора соды, после чего сушат окисью бария или хлористым кальцием. При перегонке над натрием тетрагидрофуран переходит нацело в интервале 64.5—65.5° (742 мм) и имеет n_D^{20} 1.4089 и d_4^{20} 0.8893; он представляет собой бесцветную, подвижную жидкость с резким запахом свежей зелени. Отличается сильной летучестью. При осторожном вдыхании паров оставляет неприятное ощущение горького вкуса. Раздражает слизистые оболочки дыхательных путей.

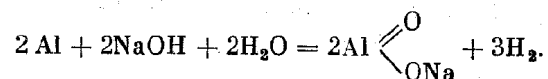
Выход чистого тетрагидрофурана, в зависимости от четкости выполнения описанных операций, колеблется в пределах 80—85% от теоретич.

В совершенно аналогичных условиях проводится гидрирование силвана,^{2,3} α, α' -диметилфурана,⁴ α -этилфурана,⁴ α -метил- α' -этилфурана⁵ и α -н.-пропилфурана.⁵

ПРИМЕЧАНИЯ

1. После удаления 10 г алюминия из 100 г катализатора соотношение компонентов в последнем изменится следующим образом: на 70% алюминия будет приходиться 30% никеля, часть которого в виде мелкодисперсной черни будет распределена в порах сплава никеля с алюминием.

2. Количество необходимого едкого натра рассчитывается по следующему уравнению образования алюмината:



При этом, учитывая наличие влаги в едком натре, берется 10%-ный избыток последнего.

3. Перед началом гидрирования следует удалить из приемника воду через кран, не прерывая тока водорода и следя за тем, чтобы в приемник и каталитическую трубку не попал воздух.

4. Слянку Тищенко заполняют на $\frac{1}{4}$ объема бутиловым или амиловым спиртом. В случае применения серной кислоты последняя быстро чернеет и загустевает вследствие разложения непрореагировавшего фурана, пары которого вместе с небольшим количеством тетрагидрофурана выносятся струей водорода (в особенности, при недостаточном охлаждении приемника).

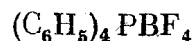
5. Для более полного вытеснения тетрагидрофурана из каталитической трубки рекомендуется повысить температуру до 115—120°. При этом, во избежание излишних потерь вещества, следует уменьшить ток водорода в 2—3 раза.

6. В случае охлаждения приемника твердой углекислотой и установки также хорошо охлаждаемого второго приемника со спиралью выход сырого тетрагидрофурана можно повысить до 97% от теоретич.

ЛИТЕРАТУРА

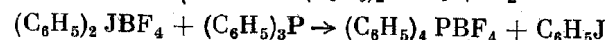
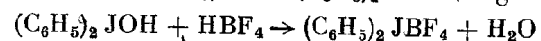
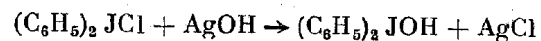
1. А. Баг, Т. Егупов, Д. Волокитин. Пром. Орг. Хим. 2, № 15—16, 141 (1936).
2. Н. И. Шуйкин, В. И. Бунина. ЖОХ 8, 669 (1938). О гидрировании фурана в контакте с Pd-катализатором см. Н. И. Шуйкин, Е. М. Чиликина. ЖОХ 6, 279 (1935).
3. П. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин. ДАН СССР 1933, № 2, 60.
4. Н. И. Шуйкин, В. И. Никифоров, П. А. Столярова. ЖОХ 7, 1501 (1937).
5. Н. И. Шуйкин, Е. В. Шемастина, Е. Д. Черкасова. ЖОХ 8, 674 (1938).

ТЕТРАФЕНИЛФОСФОНΙΑ БОРФТОРИД



М. в. 426.2

Л. Г. МАКАРОВА, А. Н. НЕСМЕЯНОВ



Борфторид тетрафенилфосфония получен авторами впервые.¹

О П И С А Н И Е С И Н Т Е З А

1. Борфторид дифенилиодония

31.6 г (0.1 моля) хлористого дифенилиодония, 20 г свежеприготовленной влажной пасты окиси серебра и 5—10 мл дистиллированной воды тщательно растирают в ступке в совершенно однородную массу, отсасывают, остаток промывают на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции, каждый раз прерывая отсасывание и тщательно перемешивая. Объем соединенных фильтратов около 360 мл (раствор гидроокиси дифенилиодония должен быть возможно более концентрированным). Полученный раствор гидроокиси дифенилиодония охлаждают снегом с солью и приливают к также охлажденному до —12—15° раствору борофтористоводородной кислоты, полученному медленным прибавлением 9.4 г (1.5 моля) борной кислоты к 22 мл 50%-ной плавиковой кислоты (12 молей), помещенной в парафинированный стакан, охлаждаемый льдом.

Спустя несколько секунд начинает выпадать игольчатый осадок, количество которого быстро увеличивается. После стояния в течение 15 мин. в охладительной смеси отсасывают и получают 29.4 г борфторида дифенилиодония (86% от теоретич.). Упариванием маточника в вакууме на холоду выделяют допол-

нительную порцию кристаллов. После кристаллизации из воды получают около 25 г (73% от теоретич.) длинных бесцветных игл, т. пл. 136°. Начало разложения около 190°. Очень хорошо растворим в спирте, умеренно в холодной, хорошо в горячей воде, нерастворим в эфире.

2. Тетрафенилфосфония борфторид

Тщательно приготовленную смесь 19 г (около 0.05 моля) борфторида дифенилиодония и 5.24 г (0.2 моля) трифенилфосфина нагревают на масляной бане до 210—213°. При ~75° смесь начинает плавиться. Около 200° из жидкой смеси начинает выделяться осадок. Смесь нагревают при 210—213° в течение 5 мин. По охлаждении осадок промывают эфиром до отсутствия остатка по испарении промывного эфира. Выход 18.5 г (84.1% от теоретич.). После кристаллизации из воды или спирта т. пл. 350.5°. Выход тетрафенилфосфоний борфторида после кристаллизации 15—16 г (68—73% от теоретич.).

С В О Й С Т В А

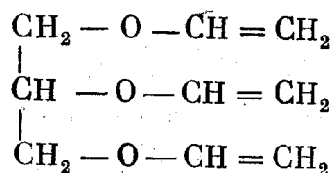
Тетрафенилфосфония борфторид представляет собой бесцветный мелкокристаллический порошок, т. пл. 350.5°.

По описанному методу без каких-либо изменений были получены борфториды тетрафениларсония, тетрафенилстибония, трифенилсульфония и трифенилселенония.

Л И Т Е Р А Т У Р А

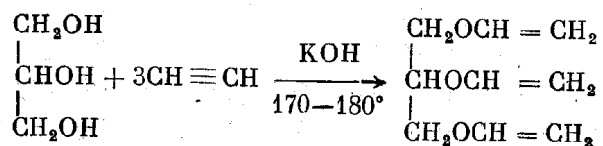
1. А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова. Изв. АН СССР, ОХН, 1945, № 6, 617.

ТРИВИНИЛГЛИЦЕРИНОВЫЙ ЭФИР

C₉H₁₄O₃

М. в. 170.10

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. П. ГРАЧЕВА

Тривинилглицериновый эфир получен авторами впервые.¹

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

Во вращающийся автоклав емкостью 2 л, снабженный электрообогревом, манометром и термометром, загружают 184 г (2 г-моля) химически чистого глицерина (d_4^{20} 1.260) и 20 г порошкообразного едкого кали. Затем в автоклав вводят из баллона ацетилен до давления 16—18 ат, включают мотор и обогрев.

Автоклав осторожно нагревают до 170—180° и выдерживают при этой температуре в течение 20—30 мин. Далее автоклав охлаждают до 20—25°, вводят новую порцию ацетилена и снова нагревают до указанной температуры. Так поступают до тех пор, пока не прекратится поглощение ацетилена (остаточное давление в охлажденном автоклаве станет равным заданному).

Ввиду того что с накоплением продуктов винилирования скорость реакции заметно падает, длительность присоединения последних порций ацетилена увеличивают до 1—2 час.

Глицерин винилируется также и в присутствии 10—15% воды, что не отражается на скорости реакции и выходе эфира.

По прекращении реакции автоклав охлаждают до комнатной температуры и разгружают.

Выгруженную из автоклава жидкость сушат прокаленным поташом и перегоняют в колбе с елочным дефлегматором на масляной бане.

При разгонке собирают фракцию с т. кип. 164—165° при 758 мм. Получается 322 г (94.7% от теоретич.) тривинилглицеринового эфира. В перегонной колбе остается щелочной смолистый остаток.

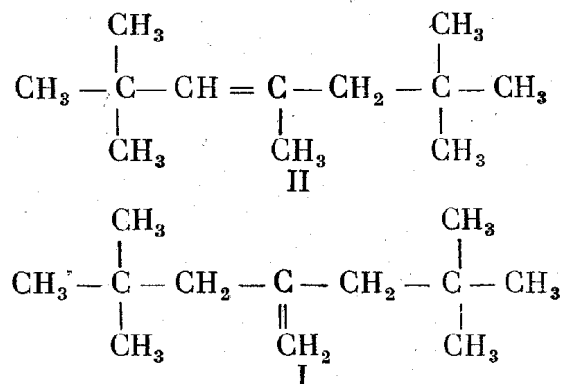
СВОЙСТВА

Т. кип. тривинилглицеринового эфира 164—165° при 758 мм, d_4^{20} 1.0035, n_D^{20} 1.4382; представляет собой подвижную, бесцветную, прозрачную жидкость с резким эфирным запахом. Мгновенно обесцвечивает бромную воду. Устойчив по отношению к щелочам. От воздействия минеральных кислот разлагается. Частично растворяется в воде. Хорошо растворим в органических растворителях.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ 13, 1 (1943).

ТРИИЗОБУТИЛЕНЫ

 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$

М. в. 168.31

А. П. МЕЩЕРЯКОВ, А. Д. ПЕТРОВ

Триизобутилен был впервые получен Бутлеровым¹ пропусканьем изобутилена в серную кислоту. Далее он был получен рядом других исследователей.²

Лебедев и Коблянский³ установили, что триизобутилен Бутлерова состоит из смеси двух углеводородов: углеводорода, имеющего температуру кипения 56° при 10 мм (90%), и углеводорода с т. кип. 75—77° при 12 мм. При детальном изучении строения изомеров было показано,⁴ что фракция, принятая Лебедевым и Коблянским за низкокипящий изомер триизобутилена (90% состава), является смесью 2,2,4,6,6-пентаметил-3-гептена (около 36%) и несимметричного ди-неопентилэтилена (около 54%). Остальная часть триизобутилена — вышекипящий изомер (10%) — является смесью 2,4,4,6,6-пентаметил-1-гептена и 2,4,4,6,6-пентаметил-2-гептена.

В настоящей работе получена смесь диизобутиленов и триизобутиленов нагреванием изобутилового спирта с разбавленной (63%) серной кислотой; выход углеводородов состава C_8H_{16} свыше 30% и $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ — 40—45%.⁵

В 3-литровую круглодонную колбу, имеющую боковой отросток для термометра, снабженную обратным холодильником, помещают равные объемы (1, 2 л) изобутилового спирта и 63%-ной серной кислоты.

Смесь нагревают до кипения в течение 6—8 час. Расслоение вначале однородной смеси обнаруживается по истечении 1.5—2 час.; к концу опыта увеличение верхнего углеводородного слоя прекращается. По охлаждении продукт реакции переносят в делительную воронку, промывают водой, раствором соды, снова водой и сушат над хлористым кальцием. Затем продукт подвергают разгонке из круглодонной колбы, снабженной елочным дефлегматором длиной 60 см. При первой перегонке собирают фракции:

- 1) до 130° (диизобутилены), 3) 176—179° (триизобутилен),
- 2) 130—176°, 4) 179—185°.

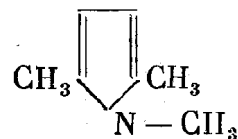
Выход 3-й фракции 28.3% от теоретич. Повторной разгонкой 2-й и 4-й фракций повышают выход триизобутиленов (фракция 176—179°) до 40—45%. Для очистки от следов сернистых соединений фракцию 176—179° 2—3 раза перегоняют над металлическим натрием и получают смесь изомерных триизобутиленов (I и II) со следующими константами: т. кип. 176—179°, d_4^{20} 0.7668, n_D^{20} 1.4350, MR_D 57.27; $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ |⁻. Вычислено MR_D 57.14.

При окислении смеси этих олефинов в условиях, описанных Бутлеровым, получается смесь динеопентилуксусной и метилтретичнобутилуксусной кислоты с т. пл. 65—67°.⁵

ЛИТЕРАТУРА

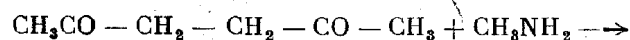
1. А. М. Бутлеров. ЖРХО 5, 187 (1878); 11, 197 (1879).
2. Ю. Лермонтова. ЖРХО 10, 238 (1878); U. Malbot, N. Gentil. C. r. 108, 957 (1889); Ann. Chim. 19, 370 (1890); L. Dobbin. J. Chem. Soc. 37, 239 (1880); Т. Милобендзский, А. Сахновский. Zbl. 1912, I, 912.
3. С. В. Лебедев, Р. Р. Коблянский. ЖРХО 61, 2176 (1929).
4. R. Mc Cubbin. J. Am. Chem. Soc. 53, 356 (1931); J. Conant, G. Wheland. J. Am. Chem. Soc. 55, 2499 (1933); F. Whitmore, C. Wilson, J. Capijola, C. Gonberg, J. Fleming, R. Mc Grew, J. Cosby. J. Am. Chem. Soc. 63, 2035 (1941).
5. А. П. Мещеряков. ДАН СССР 60, № 3, 399 (1948).

1,2,5-ТРИМЕТИЛПИРРОЛ

 $C_7H_{11}N$

М. в. 109.17

Л. А. ЯНОВСКАЯ



1,2,5-Триметилпиррол был впервые получен Кнорром¹ декарбокситированием 1,2,5-триметил-3,4-дикарбэтоксипиррола при нагревании до 260°. Этот метод является единственным, описанным в литературе. Из наиболее существенных недостатков этого метода следует отметить его громоздкость (синтез идет в четыре стадии) и невысокие выходы (55—60%, считая на последнюю стадию).

Приведенная ниже методика получения 1,2,5-триметилпиррола разработана нами. Методика очень проста, удобна и дает количественные выходы продукта, почти не требующего очистки.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В круглодонную колбу на 100 мл, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 20 г (0.175 моля) ацетонилацетона. Колбу охлаждают ледяной водой и затем прибавляют по каплям раствор 7.5 г (0.24 моля) метиламина в 25 мл метилового спирта, непрерывно встряхивая колбу. После введения всего раствора для завершения реакции смесь нагревают на водяной бане в течение получаса.

Затем смесь выливают в воду, верхний слой отделяют, сушат прокаленным поташом и разгоняют в вакууме из колбы Клайзена с небольшим дефлегматором в токе азота. Почти все переходит при 49—50° (5 мм). Выход 1,2,5-триметилпиррола 18 г (95% от теоретич.).

СВОЙСТВА

Т. кип. 1,2,5-триметилпиррола 49—50° (5мм), d_4^{20} 0.9166, n_D^{20} 1.4992. Хорошо растворим в спирте, эфире, бензоле. Нерастворим в воде.

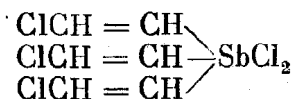
Препарат можно хранить довольно длительное время только в атмосфере нейтрального газа (азота и т. п.). На воздухе 1,2,5-триметилпиррол быстро темнеет и превращается в черную смолу.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Кнорр. Ber. 18, 2996 (1885); Lieb. Ann. 236, 303 (1886).

ТРИ-β-ХЛОРВИНИЛДИХЛОРСТИБИН

(транс- и цис-формы)



М. в. 377.15

А. Е. БОРИСОВ, А. Н. НЕСМЕЯНОВ

- 1) $\text{SbCl}_5 + \text{CH} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{CHCl} = \text{CH} - \text{SbCl}_4$;
- 2) $\text{ClCH} = \text{CHSbCl}_4 + \text{CH} \equiv \text{CH} \rightarrow (\text{ClCH} = \text{CH})_2 \text{SbCl}_3$;
- 3) $(\text{CCH} = \text{CH})_2 \text{SbCl}_3 + \text{CH} \equiv \text{CH} \rightarrow (\text{ClCH} = \text{CH})_3 \text{SbCl}_2$.

Три-β-хлорвинилдихлорстибин (цис- и транс-формы) получен авторами впервые.¹

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В трехгорлую цилиндрическую круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой со ртутным затвором, газовой трубкой, погруженной в реакционную массу, и газоотводом, соединенным со склянкой Тищенко с 50%-ной щелочью, помещают 100 г пятихлористой сурьмы и 10 г сулемы и при энергичном перемешивании пропускают ацетилен. Ацетилен из баллона очищают пропусканием через склянки с 40—50%-ным раствором едкого кали, крепким раствором бисульфита натрия, подкисленным раствором хромового ангидрида, концентрированной серной кислотой и колонку с натронной известью и хлористым кальцием. Реакция начинается быстро и проходит с разогреванием. В начальной стадии реакционную колбу периодически охлаждают водой. Как только поглощение ацетилена при комнатной температуре почти закончится, реакционную массу нагревают на масляной бане до 80—100° в течение 2—3 час. При этом ацетилен снова начинает вступать в реакцию, но значительно медленнее, чем

в первой стадии реакции. Под конец температуру бани поднимают до 150° и при 150—170° реакцию ведут до полного прекращения поглощения ацетилена, о чем можно судить по равной скорости пузырьков ацетилена в вводящей и запирающей склянках.

Реакционную массу фракционируют в вакууме (лучше от двух опытов вместе) и собирают фракцию 180—190° при 8 мм (165—170° при 3 мм), которая вскоре кристаллизуется. Вес этой фракции, соответствующей три-β-хлорвинилдихлорстибину, равен 80—85 г. От 8 до 10 г этого же вещества получают посредством извлечения теплым петролевым эфиром из предыдущей фракции, где оно находится в смеси с сулемой. Выход составляет от 69 до 70% от теоретич., считая на взятую пятихлористую сурьму.

После кристаллизации из 96%-ного спирта получают длинные бесцветные иглы с т. пл. 93—94°.

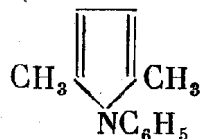
Маточный спиртовой раствор встряхивают в делительной воронке с равным объемом 10%-ной соляной кислоты. Отслаивается масло, которое спустя 10—15 мин. затвердевает. Это масло трижды извлекают петролевым эфиром (т. кип. до 100°), экстракт промывают водой, сушат плавленным хлористым кальцием и помещают в кристаллизатор.

При медленном испарении растворителя образуются крупные кристаллы второго стереоизомера цис-цис-цис-три-β-хлорвинилдихлорстибина, к которому частью могут быть примешаны отличные от них иглы первого стереоизомера с т. пл. 93—94°. В этом случае их можно разделить пинцетом. Второй стереоизомер очищают кристаллизацией из петролевого эфира (т. кип. до 100°). Т. пл. 61—62°. Выход 5—6 г (около 3% от теоретич.).

ЛИТЕРАТУРА

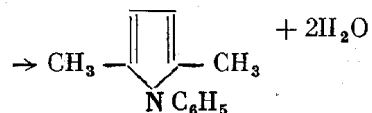
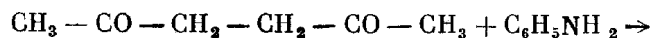
1. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов. Изв. АН СССР, ОХН, 1945, № 3, 251.

1-ФЕНИЛ-2,5-ДИМЕТИЛПИРРОЛ

 $C_{12}H_{13}N$

М. в. 171.23

Л. А. ЯНОВСКАЯ



1-фенил-2,5-диметилпиррол был получен при действии анилина на эфир диацетилантарной кислоты с последующей перегонкой полученной дикарбоновой кислоты.¹ Этот метод дает невысокие выходы (около 50%) и идет в две стадии.

Значительно более удобен метод Хазлевуда,² по которому 1-фенил-2,5-диметилпиррол получается конденсацией ацетонилацетона с анилином в присутствии 5 N соляной или ледяной уксусной кислоты в спирте. Однако эта методика подробно не была разработана.

Наш синтез в основном построен на методе Хазлевуда. Мы детально исследовали эту реакцию, установили для нее оптимальные условия, а также разработали методику выделения и очистки 1-фенил-2,5-диметилпиррола.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

В небольшой колбе, снабженной обратным воздушным холодильником, смешивают 11.4 г (0.1 моля) ацетонилацетона с 9.3 г (0.1 моля) анилина, добавляют одну каплю концентрированной соляной кислоты и кипятят смесь на воронке Бабо в течение 3 час. Горячую смесь выливают в чашку, где она закристалливывается. Полученную кристаллическую

массу промывают разбавленной соляной кислотой, а затем водой, после чего тщательно отсасывают на воронке Бюхнера. Для очистки 1-фенил-2,5-диметилпиррол перекристаллизовывают из 60%-ного метилового спирта. Выход очищенного продукта 14 г (82% от теоретич.).

СВОЙСТВА

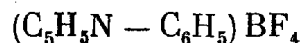
Чистое вещество представляет собой белые листочки с перламутровым блеском, может сохраняться без изменения долгое время. Т. пл. 53°.

Неперекристаллизованный 1-фенил-2,5-диметилпиррол при хранении темнеет.

ЛИТЕРАТУРА

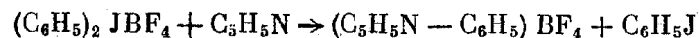
1. L. Knorr. Lieb. Ann. 236, 305 (1886).
2. S. Hazlewood, G. Hughes с сотр. J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 71, 92 (1937); Ch. A. 32, 1695 (1938).

ФЕНИЛПИРИДИНИЙ БОРФТОРИД

C₁₁H₁₀NF₄B

М. в. 243.0

Л. Г. МАКАРОВА, А. Н. НЕСМЕЯНОВ

Борфторид фенилпиридиния получен авторами впервые.¹

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

1.47 г (0.004 моля) борфторида дифенилиодония (см. синтез № 51) растворяют в 3.2 г (0.04 моля) пиридина и нагревают в запаянной трубке на масляной бане или в печи для запаянных трубок в течение 3 час. до 206°. Держат при этой температуре 5—10 мин. По охлаждении трубку вскрывают (давления нет), содержимое ее (темная жидкость и блестящие пластинки) тщательно перемешивают с пятикратным по объему количеством эфира, не растворившийся в эфире осадок отмывают эфиром до отсутствия запаха пиридина по испарении промывного эфира. Кристаллизуют из воды и из спирта. Выход 0.85 г (88.2% от теоретич.). Т. пл. 178—179° без разложения.

СВОЙСТВА

Борфтористый фенилпиридиний представляет собой белые пластинки, плавящиеся без разложения при 178—179°, в воде и спирте умеренно растворимые на холоду, хорошо при нагревании, нерастворимые в эфире.

ЛИТЕРАТУРА

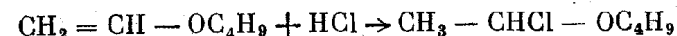
1. А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова. Изв. АН СССР, ОХН, 1945, № 6, 617.

α-ХЛОРЕТИЛБУТИЛОВЫЙ ЭФИР

C₆H₁₃O

М. в. 136.62

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. В. БОГДАНОВА



Наиболее известным способом синтеза α-хлорафиров и, в частности, α-хлорэтилбутилового эфира является способ, основанный на реакции Вюрца и Фраполи,¹ заключающийся во взаимодействии газообразного хлористого водорода с ацетальдегидом и спиртами. Этот способ имеет существенные недостатки: в процессе реакции выделяется вода, вызывающая гидролиз α-хлорэфира, а получающийся при гидролизе спирт приводит к образованию ацетала; все это значительно снижает выход и ухудшает качество получаемого α-хлорэфира. В литературе известен патент² на получение α-хлорэтилбутилового и α-хлордиэтилового эфиров из соответствующих виниловых эфиров и хлористого водорода, но это патентное указание не может служить руководством для синтеза в лаборатории.

Предлагаемый простой метод синтеза α-хлорэтилбутилового и других α-галлоидэфиров заключается в присоединении галлоидоводорода к винилалкиловым и винилфениловым эфирам (примечание 1). Этот метод имеет следующие преимущества:

- 1) дает индивидуальный α-галлоидэфир с хорошим выходом (95—98% от теоретич.);
- 2) дает возможность точно определить конец реакции;
- 3) дает возможность синтезировать не только α-хлор- и α-бромэтилалкиловые, но и α-галлоидэтилалкиловые эфиры.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

100 г (1 моль) винилбутилового эфира, очищенного по методу, разработанному в лаборатории виниловых соединений,³

помещают в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и доходящей до дна трубкой для пропускания хлористого водорода (примечание 2).

Выходное отверстие холодильника закрывают хлоркальциевой трубкой. Реакционную колбу погружают в охлаждающую смесь льда с солью. При перемешивании в реакционную колбу пропускают ток хлористого водорода с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не выходила из пределов $\pm 5^\circ$. Насыщение ведут до теоретического привеса реакционной массы. Через 5 час. увеличение реакционной массы составляет 40—42 г.

Полученный α -хлорэтилбутиловый эфир переносят в прибор для вакуумной разгонки (рекомендуется применять прибор на шлифах) и перегоняют, собирая фракцию 34—35° при 7 мм. Выход 130—131 г (95—96% от теоретич.).

Количественное определение α -хлорэфира производится титрованием стандартным раствором щелочи или азотнокислым серебром или бисульфатным методом.⁶

СВОЙСТВА

α -Хлорэтилбутиловый эфир, т. кип. 34—35° при 7 мм, d_4^{20} 0.9339, n_D^{20} 1.4126, представляет собой бесцветную прозрачную, дымящую на воздухе жидкость с резким удушливым запахом. При хранении быстро темнеет и количественно гидролизуетс водой.

* * *

Вышеописанным методом были синтезированы также следующие α -галоидоэфиры:

α -хлорэтилметилловый $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{OCH}_3$, т. кип. 69.5—70°, d_4^{20} 1.0003, n_D^{20} 1.3960. MR_D 22.70. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCl}$. Вычислено MR_D 22.56. Выход 84% от теоретич.

α -хлорэтиловый $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{OC}_2\text{H}_5$, т. кип. 28—29° (57 мм), d_4^{20} 0.9495, n_D^{20} 1.4021. MR_D 27.82. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCl}$. Вычислено MR_D 27.18. Выход 94% от теоретич.

α -хлорэтилфениловый эфир $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{OC}_6\text{H}_5$, т. кип. 97—98° (24 мм), d_4^{20} 1.1150, n_D^{20} 1.5225. MR_D 42.80. $\text{C}_8\text{H}_9\text{OCl}$. Вычислено MR_D 42.05. Выход 96% от теоретич.

α -бромэтилметилловый эфир $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{OCH}_3$, т. кип. 56.5—57° (58 мм), d_4^{20} 1.4253, n_D^{20} 1.4486. MR_D 26.11. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OBr}$. Вычислено MR_D 25.46. Выход 85% от теоретич.

α -бромэтиловый эфир $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{OC}_2\text{H}_5$, т. кип. 40—41° (42 мм), d_4^{20} 1.2770, n_D^{20} 1.4465. MR_D 31.94. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OBr}$. Вычислено MR_D 30.08. Выход 84% от теоретич.

α -бромэтилбутиловый эфир $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{OC}_4\text{H}_9$, т. кип. 57—58° (10 мм), d_4^{20} 1.2086, n_D^{20} 1.4485. MR_D 40.08. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OBr}$. Вычислено MR_D 39.32. Выход 83% от теоретич.

α -бромэтилфениловый эфир $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{OC}_6\text{H}_5$, т. кип. 88—89° (7 мм), d_4^{20} 1.3640, n_D^{20} 1.5500. MR_D 46.96. $\text{C}_8\text{H}_9\text{OBr}$. Вычислено MR_D 44.95. Выход 96% от теоретич.

Полученные α -галоидэтилалкиловые эфиры являются неустойчивыми, чрезвычайно реакционными соединениями, легко вступающими в реакции обмена, гидролиза и др.⁴ Все они представляют собой бесцветные, прозрачные, дымящие на воздухе жидкости с резким удушливым запахом.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. По вышеописанному методу синтезируются как α -хлор-, так и α -бромэтилалкиловые и фениловые эфиры.

2. Хлористый водород получают приливанием по каплям крепкой серной кислоты к концентрированной соляной. Для сушки его пропускают через склянку с крепкой серной кислотой и две U-образные трубки с хлористым кальцием, последнюю из которых рекомендуется погружать в охлаждающую смесь.

Бромистый водород получают любым из известных способов, например, прибавлением по каплям брома к увлажненному красному фосфору⁴ или тетралину.⁵

ЛИТЕРАТУРА

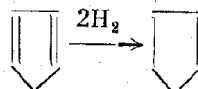
1. A. Wurtz, Frapoll. Lieb. Ann. 108, 226 (1858).
2. Герм. пат. 566033; Zbl. 1931, II, 4756.
3. Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ 17, 129 (1947).
4. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова. ЖОХ 17, 565 (1947).
5. И. Губен. Методы органической химии, т. III, вып. 3, стр. 402. ОНТИ, М., 1935.
6. А. В. Богданова. Синтез и превращения продуктов гидрогалогидирования виниловых эфиров. Канд. дисс. ИОХ АН СССР, 1949.

ЦИКЛОПЕНТАН ИЗ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

 C_5H_{10} 

М. в. 70.13

Б. А. КАЗАНСКИЙ, Е. М. ТЕРЕНТЬЕВА



По литературным данным, циклопентан из цикlopentadiена получают гидрированием цикlopentadiена в паровой фазе над никелем при 180—200°¹ и над платинированным углем при 100°.² Выход цикlopentана в этих работах не указан.

В предлагаемом нами способе гидрирование цикlopentadiена проводят в автоклаве с никелем Ренея при обыкновенной температуре. Гидрирование на холоду уменьшает полимеризацию цикlopentadiена в дициклопентадиен и повышает выход цикlopentана до 90% от теоретич.

ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА

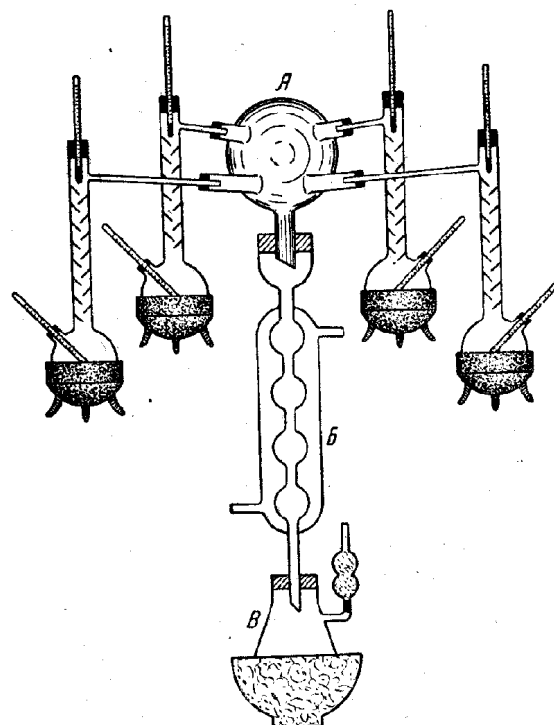
1. Получение цикlopentadiена

Цикlopentadiен получают деполимеризацией дициклопентадиспа нагреванием его при 160—180°, собирая фракцию с т. кип. 41—42°. Для получения цикlopentadiена в большом количестве целесообразно производить деполимеризацию дициклопентадиспа в приборе, состоящем из четырех колб Фаворского, соединенных своими отводами через «паук» А с общим шариковым холодильником В и приемником В₁ охлажденным льдом с солью (см. рисунок).

2. Гидрирование цикlopentadiена

200 г свежеперегнанного цикlopentadiена (т. кип. 41—42° при норм. давл.), тщательно охлажденного льдом и снегом,

тотчас же после перегонки загружают для гидрирования во вращающийся автоклав, прибавляют 10% никеля, приготовленного по Ренею,³ создают давление водорода в 60—70 ат и начинают вращать автоклав при комнатной температуре.



Давление в автоклаве быстро падает, так что через каждые 30—40 мин. (в зависимости от активности катализатора) водород вводят снова до тех пор, пока не прекращается энергичное его поглощение (9—10 раз). После этого автоклав под давлением водорода оставляют на ночь и на следующий день для полноты гидрирования вращают автоклав еще 5—6 час.

По окончании гидрирования автоклав охлаждают снегом и выгружают из него в охлажденный приемник цикlopentан. Полученный цикlopentан отделяют декантацией от катализатора, отмывают водой от спирта, внесенного вместе с катализатором, до неизменяющегося объема углеводорода, взбалтывают 20—30 мин. с равным объемом крепкой серной кислоты

(уд. в. 1.84), промывают водой, 10—15%-ным раствором соды, сушат над хлористым кальцием и перегоняют над металлическим натрием на колонке. Выход 181—191 г (85—90% от теоретич.). Т. кип. 48.5—49° при 762 мм, d_4^{20} 0.7439, n_D^{20} 1.4070.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Eijkman. *Chemisch Weeckblad*, 1, 7—12 (1903); *Zbl. 1903*, II, 989.
2. Н. Д. Зелинский, Р. Я. Левина. *Ber.* 66, 474 (1933); Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ. *Ber.* 67, 1024 (1934).
3. M. Raney. Ам. пат. 1628190 (1927); *Ch. A.* 21, 2116 (1927); L. Covert, H. Adkins. *J. Am. Chem. Soc.* 54, 4116 (1932); *Organic Syntheses*, 21, 15, N. Y., 1941.

60

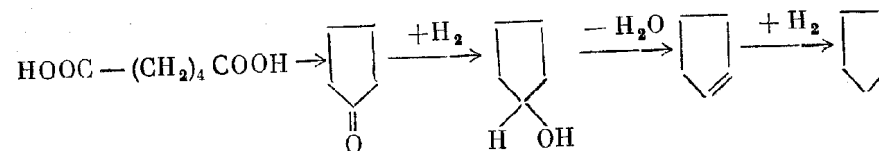
ЦИКЛОПЕНТАН ИЗ ЦИКЛОПЕНТАНОНА

C_5H_{10}



М. в. 70.13

Б. А. КАЗАНСКИЙ, Е. М. ТЕРЕНТЬЕВА,
Т. Ф. БУЛАНОВА



Циклопентан из циклопентанона синтезирован рядом исследователей. ^{1,2} Гидрирование циклопентанона в циклопентанол, по литературным данным, осуществлялось:

1) в автоклаве с никелем Ренея при давлении 85 ат и температуре 85°. Выход 70% (от теоретич.); ³ 2) с никелем по Сабатье и Сандерену; выход 50% (от теоретич.); ⁴ 3) с натрием в водноэфирном растворе; ⁵ 4) с натрием в спиртовом растворе; ⁶ 5) с платиной, приготовленной по Адамсу, под давлением 2—3 ат; выход 93—95% (от теоретич.); ⁷ 6) на осмиевом катализаторе при 70—130°. ⁸

Гидрирование циклопентена в циклопентан также осуществлялось различными способами:

1) с никелем в паровой фазе по Сабатье и Сандерену; ⁹ 2) с никелем на окиси алюминия в каталитической печи; ¹⁰ 3) с никелем на окиси алюминия, приготовленном по Зелинскому, в автоклаве при 40—80° и давлении 35 ат; ¹¹ 4) с платиновой чернью в спирте; ¹² 5) с платиновой чернью, приготовленной по Адамсу. ¹³

Отличие предлагаемого нами способа гидрирования от способов других авторов заключается в том, что гидрирование циклопентанона и циклопентена проводилось в автоклаве при комнатной температуре под давлением в присутствии

никеля, приготовленного по Ренею,^{14, 15} и дало более чистые продукты реакции и с более высокими выходами.

О П И С А Н И Е С И Н Т Е З А

1) Получение цикlopентанона из адипиновой кислоты проводят по методу, описанному в «Синтезах органических препаратов».¹⁶

2) Цикlopентанол. В полулитровый вращающийся автоклав загружают 200 г цикlopентанона и 20 г свежеприготовленного никеля Ренея и создают давление водорода в 70 ат. Гидрирование проводят при комнатной температуре. По мере падения давления водорода в автоклаве водород добавляют до первоначального. Гидрирование продолжают до прекращения поглощения водорода.

Полученный цикlopентанол отфильтровывают от никеля и перегоняют из колбы с елочным дефлегматором. Т. кип. 139—141°. Выход 190—196 г (93—98% от теоретич.), d_4^{20} 0.9489, n_D^{20} 1.4531.

3) Цикlopентен. Дегидратацию цикlopентанола проводят в каталитической печи в проточной системе. В каталитическую трубку диаметром 30—40 мм загружают 100—120 мл продажной окиси алюминия в кусочках. 200 г цикlopентанола по каплям вводят в трубку из автоматической бюретки при пропускании слабого тока азота. Объемная скорость пропускания не должна быть выше 0.3, так как при увеличении скорости пропускания увеличиваются потери цикlopентена.

Температуру печи измеряют термометром или термопарой и поддерживают около 400°.

Катализат собирают в приемнике, соединенном со змеевиковой ловушкой, охлаждаемой в сосуде Дьюара до —60—80°.

Полученный цикlopентен отделяют от воды, сушат над хлористым кальцием, перегоняют на колонке эффективностью 30—40 теоретических тарелок и собирают фракцию с т. кип. 44.2—44.4° при 760 мм. Выход 134—137 г (88—90% от теоретич., считая на исходный цикlopентанол). Т. кип. цикlopентена 44.2—44.4° при 760 мм, d_4^{20} 0.7713, n_D^{20} 1.4228.

4) Цикlopентан. В полулитровый вращающийся автоклав загружают 200 г цикlopентена, предварительно охлажденного смесью снега с солью от 0 до —5°, и 20 г свежеприготовленного никеля Ренея и создают первоначальное давление водорода в 70 ат. Гидрирование проводят при комнатной температуре (см. примечание). По мере падения давления в автоклаве водород добавляют до первоначального давления и продолжают гидрирование до прекращения поглощения водорода. Процесс гидрирования занимает примерно 48 час., из них в течение первых 12 час. автоклав вращают.

При извлечении цикlopентана из автоклава автоклав и приемник, ввиду летучести цикlopентана, следует охладить смесью льда с солью. Цикlopентан отделяют от катализатора, в течение получаса встряхивают с 1/3 объема 98%-ной серной кислоты, промывают водой, затем 15%-ным раствором соды, сушат хлористым кальцием, перегоняют на колонке эффективностью 30—40 теоретических тарелок над металлическим натрием и собирают цикlopентан с т. кип. 49.2—49.3° при 760 мм. Выход 185—188 г (90—92% от теоретич., считая на цикlopентен). Т. кип. цикlopентана 49.2—49.3° при 760 мм, d_4^{20} 0.7452, n_D^{20} 1.4065.

П Р И М Е Ч А Н И Е

Цикlopентен может быть прогидрирован в каталитической печи в проточной системе над никелем, отложенным на окиси алюминия по Зелинскому¹⁷ при 140—150°, или над платиной, отложенной на угле по Зелинскому.¹⁸ Температура гидрирования 175—180° во избежание возможного размыкания кольца цикlopентана с превращением в н.-пентан при более высокой температуре. Очистку цикlopентана проводят, как указано выше.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Egloff. Physical Constants of Hydrocarbons. 2, 54 (1940).
2. Faraday's Encyclopedia of Hydrocarbon Compounds, C₅ Class, Compounds with five Carbon Atoms (1945).
3. L. Palfray. Bull. Soc. chim. 7, 401 (1940); Ch. A. 36, 2840 (1942).
4. M. Godchot, F. Taboury. C. r. 152, 881 (1911).
5. Н. И. Шуйкин. ЖРХО 61, 2278 (1929).
6. О. Филиппов. ЖРХО 46, 1163 (1914).

7. C. Noller, R. Adams. J. Am. Chem. Soc. 48, 1084 (1926).
8. Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк. Ber. 62, 2868 (1929).
9. J. Eukmann. Chem. Weeckblad, 1, 7—12 (1903); Zbl. 1903, II, 989.
10. Б. А. Казанский, Т. Ф. Буланова. Изв. АН СССР, ОХН, 1947, № 1, 29.
11. А. В. Лозовой, М. К. Дьякова. ЖОХ 10, 1 (1940).
12. F. Eisenlohr. Zbl. 1926, I, 75; Fortschr. d. chem. Physik. u. physik. Ch., Serie, 18, 1 (1925).
13. J. Wislicenus, W. Hentschel. Lieb. Ann. 275, 322 (1893).
14. M. Raney. Am. pat. 1628190 (1927); Ch. A. 21, 2116 (1927).
15. L. Covert, H. Adkins. J. Am. Chem. Soc. 54, 4116 (1932); Organic Syntheses 21, 15, N. Y., 1941.
16. Синтезы органических препаратов, 1, 518, ИЛ, М., 1949.
17. Н. Д. Зелинский. Ber. 57, 667 (1924).
18. Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк. Избранные труды Н. Д. Зелинского, т. II, 150 (1941).

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
Предисловие	3
1. β-Аланин	5
2. Бензилмеркаптан	10
3. Бутан-1, 2, 3, 4-тетракарбоновая кислота	13
4. Бутилоктилформаль	15
5. Бутилоксиметиловый эфир масляной кислоты	17
6. 3-Бутилциклопентен-1	19
7. n-Бутилвиниловый эфир	23
8. Гексаметилендиамин	29
9. Гексаметилендиаминадипат	32
10. Гептен-1	34
11. Двухлористое дифенилолово	41
12. Декаметилендиамин	43
13. Дибутоксидиметиленсульфид	46
14. Ди-(2-диметиламино-5-пиридил)-кетон	47
15. Ди-(2-диметиламино-5-пиридил)-метан	49
16. Ди-(2-диметиламино-5-пиридил)-тиокетон	51
17. 9,10-Диметилантрацен	54
18. 9,10-Диметил-1,2-бензантрацен	56
19. 4,4-Диметилгексен-1	58
20. 2,4-Диметилпиррол	63
21. 1,3-Диметилциклопентан	65
22. Димиристилформаль	71
23. Динитрил адипиновой кислоты	72
24. Динитрил себаценовой кислоты	75
25. Дифениламид ацетоуксусной кислоты	77
26. Дихлорангидрид адипиновой кислоты	79
27. Дихлорангидрид транс-Δ ⁴ -тетрагидрофталевой кислоты	81
28. α, β-Дихлордиэтиловый эфир	83
29. α, β-Дихлорэтилметиловый эфир	87
30. Диэтиловый эфир 1-метилциклобутан-3,3-дикарбоновой кислоты	90
31. Диэтиловый эфир циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты	93
32. Изопропилциклопентан	97
33. Кодеин	101
34. Медный комплекс метиламинометиленацетона	106
35. Метиламинометиленацетон	108
36. 10-Метил-1,2-бензантрацен	110
37. (2-Метокси-1-нафтил)-метилкарбинол	112
38. Миристилоксиметилацетат	114

39. Неоплазмохин	115
40. Нитроуксусный эфир	117
41. 1-(<i>n</i> -нитрофенил)-пирролаль-2	120
42. <i>n</i> -Октан	122
43. Поливинилацетат (из поливинилового спирта)	124
44. Себадиновая кислота	126
45. Стереоизомерные три-β-хлорвинилстибины	128
46. Транс-Δ ⁴ -тетрагидрофталева кислота	130
47. Транс-Δ ⁴ -тетрагидрофталева кислота с преобладанием правой формы	132
48. <i>n</i> -Третичный бутилацетанилид	134
49. 3-Третичный бутил-4,6,6-триметилгептен-3-он-2	136
50. Тетрагидрофуран	138
51. Тетрафенилфосфония борфторид	142
52. Тривинилглицериновый эфир	144
53. Триизобутилены	146
54. 1,2,5-Триметилпиррол	148
55. Три-β-хлорвинилдихлорстибин (транс- и цис-формы)	150
56. 1-Фенил-2,5-диметилпиррол	152
57. Фенилпиридиния борфторид	154
58. α-Хлорэтилбутиловый эфир	155
59. Циклопентан из циклопентадиена	158
60. Циклопентан из циклопентанона	161

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
5	8 стр.	C ₆ H ₆	C ₆ H ₄
14	13 стр.	кристаллы перекристаллизовывают	кристаллы диангидрида перекристаллизовывают
26	4 стр.	92°	—92°
28	14 стр.	И. А. Герштейн	Н. А. Герштейн
51	4 стр.	C ₁₅ H ₁₈	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ S
62	13 стр.	C ₈ H ₁₆	C ₈ H ₁₆ □
67	2 стр.	31.12	32.12
101	Структурная формула	HC ₂	H ₂ C
102	4 стр.]x ⁻]x ⁺ —
142	7 стр.	(12 молей)	(6 молей)
156	6 стр.	α-хлорэтиловый	α-хлордиэтиловый
157	2 стр.	(58 мм)	(158 мм)
157	4 стр.	α-бромэтиловый	α-бромдиэтиловый

Синтезы органических соединений

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Академии Наук СССР

*

Редактор издательства К. Ю. Новицкий
Технический редактор И. И. Карпов
Корректор Н. С. Родина

*

РИСО АН СССР № 3905 Т-01452. Издат. № 2432
Тип. заказ № 2725 Подп. и печ. 8/III 1950 г.
Формат бум. 60×92¹/₁₆. Печ. л. 10¹/₁₆ Уч.-издат. 7,3.
Тираж 3000.

Цена в переплете 9 руб.

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР
Москва, Шубинский пер., д. 10.

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сборник I

Под редакцией

академика А. Н. НЕСМЕЯНОВА

и проф. П. А. БОБРОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва

1950

Ленинград